

 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

 Anmeldenummer: **83810604.5**

 Int. Cl.³: **C 07 F 9/65, C 07 F 9/40,**
C 07 F 9/38, C 07 F 9/32,
C 07 F 9/30, C 07 F 9/53,
A 01 N 57/24

 Anmeldetag: **19.12.83**

 Priorität: **27.12.82 CH 7562/82**

 Anmelder: **CIBA-GEIGY AG, Postfach, CH-4002 Basel (CH)**

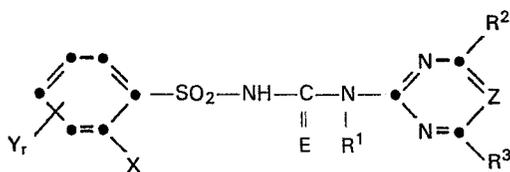
 Veröffentlichungstag der Anmeldung: **04.07.84**
Patentblatt 84/27

 Erfinder: **Maier, Ludwig, Dr., Im Lee 28, CH-4144 Arlesheim (CH)**
Erfinder: Meyer, Willy, Talweg 49, CH-4125 Riehen (CH)
Erfinder: Oertle, Konrad, Dr., Vogesenstrasse 10, CH-4106 Therwil (CH)
Erfinder: Roloff, Achim, Dr., Waldshuterstrasse 55, CH-4310 Rheinfelden (CH)
Erfinder: Töpfl, Werner, Dr., Dorneckstrasse 69, CH-4143 Dornach (CH)

 Benannte Vertragsstaaten: **AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE**

 **Phosphorhaltige N-Phenylsulfonyl-N'-pyrimidinyl- und -triazinylharnstoffe.**

 Phosphorhaltige N-Phenylsulfonyl-N'-pyrimidinyl- und -triazinylharnstoffe der Formel



und die Salze dieser Verbindungen mit Aminen, Alkali- oder Erdalkalimetallbasen oder mit quaternären Ammoniumbasen haben gute pre- und postmergen-selektive herbizide und wuchsregulierende Eigenschaften.

In dieser Formel bedeuten

X eine Gruppe $\text{---A}_n\text{---P} \begin{matrix} \text{R}^5 \\ \text{R}^4 \\ \text{G} \end{matrix}$

Y Wasserstoff, Halogen, C₁-C₅-Alkyl, Trifluormethyl, C₂-C₅-Alkenyl, C₂-C₅-Alkynyl, Nitro, -COOR⁶ oder -Q-R⁶,

Z Stickstoff oder die Methingruppe,

E Sauerstoff oder Schwefel,

R¹ Wasserstoff oder C₁-C₅-Alkyl und

R² und R³ unabhängig voneinander C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Alk-

oxy, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Cyclopropyl, Amino, Methylamino oder Dimethylamino bedeuten, wobei A für Sauerstoff, Schwefel, C₁-C₅-Alkylen, C₁-C₅-Alkenylen, C₁-C₅-Halogenalkylen, -NR⁷-(CH₂)_m-; -CH₂-NH-(CH₂)_m-; -(CH₂)_m-NR⁷-, -O-(CH₂)_p-, -S-(CH₂)_p-, -(CH₂)_p-O- oder -(CH₂)_p-S-, n für Null oder eins,

G für Sauerstoff oder Schwefel,

R⁴ für C₁-C₅-Alkoxy, C₁-C₅-Halogenalkoxy, C₁-C₅-Alkylthio,

C₁-C₅-Alkyl, C₁-C₅-Halogenalkyl, Phenyl oder Hydroxyl,

R⁵ für Wasserstoff, C₁-C₅-Alkoxy, C₁-C₅-Halogenalkoxy,

C₁-C₅-Alkylthio, C₁-C₅-Alkyl oder Hydroxyl,

R⁶ für C₁-C₅-Alkyl, C₁-C₅-Halogenalkyl oder C₂-C₆-Alkoxyalkyl,

Q für Sauerstoff, Schwefel, -SO- oder -SO₂-,

R⁷ für Wasserstoff, C₁-C₅-Alkyl, Phenyl, Benzyl oder durch

C₁-C₅-Alkyl, Halogen oder Nitro substituiertes Phenyl,

m für eine Zahl von Null bis drei,

p für eine Zahl von Null bis zwei und

r für eins oder zwei stehen.

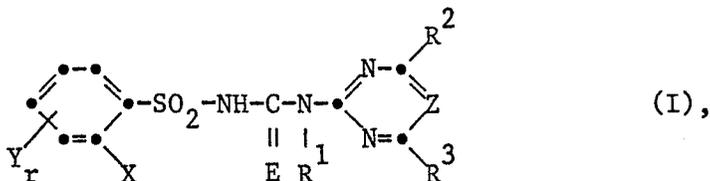
CIBA-GEIGY AG
Basel (Schweiz)

5-14249/ZFO/=

Phosphorhaltige N-Phenylsulfonyl-N'-pyrimidinyl- und
-triazinylharnstoffe

Die vorliegende Erfindung betrifft neue, herbizid wirksame und pflanzenwuchsregulierende phosphorhaltige N-Phenylsulfonyl-N'-pyrimidinyl- und -triazinylharnstoffe, Verfahren zu ihrer Herstellung, sie als Wirkstoffe enthaltende Mittel, sowie deren Verwendung zum Bekämpfen von Unkräutern, vor allem selektiv in Nutzpflanzenkulturen oder zum Regulieren und Hemmen des Pflanzenwachstums.

Die erfindungsgemässen phosphorhaltigen N-Phenylsulfonyl-N'-pyrimidinyl- und -triazinylharnstoffe haben die allgemeine Formel I



worin

X eine Gruppe $-A_n-\underset{\text{G}}{\underset{\parallel}{\text{P}}}\begin{matrix} \text{R}^5 \\ \text{R}^4 \end{matrix}$, ,

Y Wasserstoff, Halogen, C₁-C₅-Alkyl, Trifluormethyl, C₂-C₅-Alkenyl, C₂-C₅-Alkinyl, Nitro, -COOR⁶ oder -Q-R⁶,

Z Stickstoff oder die Methingruppe,

E Sauerstoff oder Schwefel,

R¹ Wasserstoff oder C₁-C₅-Alkyl und

R² und R³ unabhängig voneinander C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Alkoxy,

C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Cyclopropyl, Amino, Methylamino oder Dimethylamino bedeuten, wobei

- A für Sauerstoff, Schwefel, C₁-C₅-Alkylen, C₂-C₅-Alkenylen, C₁-C₅-Halogenalkylen, -NR⁷-(CH₂)_m-; -CH₂-NH-(CH₂)_m-; -(CH₂)_m-NR⁷-, -O-(CH₂)_p-; -S-(CH₂)_p-, -(CH₂)_p-O- oder -(CH₂)_p-S-,
- n für Null oder eins,
- G für Sauerstoff oder Schwefel,
- R⁴ für C₁-C₅-Alkoxy, C₁-C₅-Halogenalkoxy, C₁-C₅-Alkylthio, C₁-C₅-Alkyl, C₁-C₅-Halogenalkyl, Phenyl oder Hydroxyl,
- R⁵ für Wasserstoff, C₁-C₅-Alkoxy, C₁-C₅-Halogenalkoxy, C₁-C₅-Alkylthio, C₁-C₅-Alkyl oder Hydroxyl,
- R⁶ für C₁-C₅-Alkyl, C₁-C₅-Halogenalkyl oder C₂-C₆-Alkoxyalkyl,
- Q für Sauerstoff, Schwefel, -SO- oder -SO₂-,
- R⁷ für Wasserstoff, C₁-C₅-Alkyl, Phenyl, Benzyl oder durch C₁-C₅-Alkyl, Halogen oder Nitro substituiertes Phenyl,
- m für eine Zahl von Null bis drei
- p für eine Zahl von Null bis zwei und
- r für eins oder zwei stehen..

Die Erfindung umfasst ausser den Verbindungen der Formel I auch deren Salze.

Herbizide und pflanzenwuchsregulierende Wirkstoffe aus der Klasse der Sulfonylharnstoffverbindungen sind seit einiger Zeit bekannt. Solche Wirkstoffe sind beispielsweise im US-Patent 4 127 405 oder den europäischen Patentanmeldungen 44 807, 44 808 und 44 809 beschrieben.

In den Definitionen ist unter Alkyl geradkettiges oder verzweigtes Alkyl zu verstehen: z.B.: Methyl, Aethyl, n-Propyl, i-Propyl, die vier isomeren Butyl, n-Amyl, i-Amyl, 2-Amyl, 3-Amyl, n-Hexyl oder i-Hexyl.

Unter Alkoxy ist zu verstehen: Methoxy, Aethoxy, n-Propyloxy, i-Propyloxy und die vier isomeren Butyloxyreste, insbesondere aber Methoxy, Aethoxy oder i-Propoxy.

Beispiele für Alkylthio sind Methylthio, Aethylthio, n-Propylthio, i-Propylthio und n-Butylthio, insbesondere aber Methylthio und Aethylthio.

Beispiele für Alkenylreste sind Vinyl, Allyl, Isopropenyl, 1-Propenyl, 1-Butenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, 1-Isobutenyl, 2-Isobutenyl, 1-Pentenyl, 2-Pentenyl, 3-Pentenyl und 4-Pentenyl, insbesondere aber Vinyl, Allyl und 4-Pentenyl.

Beispiele für Alkylsulfinyl sind Methylsulfinyl, Aethylsulfinyl, n-Propylsulfinyl und n-Butylsulfinyl, insbesondere aber Methylsulfinyl und Aethylsulfinyl.

Beispiel für Alkylsulfonyl sind Methylsulfonyl, Aethylsulfonyl, n-Propylsulfonyl und n-Butylsulfonyl, insbesondere aber Methylsulfonyl und Aethylsulfonyl.

Unter Halogen in den Definitionen sowie in Halogenalkyl, -alkoxy, -alkylsulfinyl, -alkylsulfonyl und -alkylthio sind Fluor, Chlor und Brom, vorzugsweise jedoch Fluor und Chlor zu verstehen.

Entsprechend sind unter Halogenalkyl bzw. Halogenalkylteilen von oben definierten Substituenten beispielsweise zu verstehen: Chlormethyl, Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, 2-Chloräthyl, 2,2,2-Trifluoräthyl, 1,1,2,2-Tetrafluoräthyl, Pentafluoräthyl, 1,1,2-Trifluor-2-chloräthyl, 2,2,2-Trifluor-1,1-dichloräthyl, Pentachloräthyl, 3,3,3-Trifluorpropyl, 2,3-Dichlorpropyl, 1,1,2,3,3,3-Hexafluorpropyl, insbesondere aber Fluormethyl, Chlormethyl, Difluormethyl und Trifluormethyl.

Alkinylresten in den Definitionen der obigen Symbole entsprechen in der Regel Propargyl, 2-Butinyl, 3-Butinyl, sowie isomere Pentinyl- oder Hexinylreste, vorzugsweise ist der Alkinylrest jedoch durch Propargyl oder 2- oder 3-Butinyl verkörpert.

Unter die Definition der Gruppe X fallen sowohl solche Reste, in denen das Phosphoratom direkt an den Phenylkern gebunden ist, als auch solche, in denen zwischen Phenylkern und dem Phosphoratom eine Sauerstoff-, Schwefel-, Alkylen- oder Alkenylenbrücke besteht, wobei die Alkylenbrücken auch noch weitere Heteroatomglieder enthalten können. Bevorzugt sind solche Reste X, in denen das Phosphoratom entweder direkt oder über eine C_2-C_3 -Alkylen- oder C_2-C_3 -Alkenylenbrücke an den Phenylkern gebunden ist. Die funktionelle Phosphorgruppe kann dabei in verschiedenen Oxidationsstufen vorliegen, die folgenden zugrundeliegenden Phosphorsäuren entsprechen: phosphorige Säure, Phosphorsäure, phosphonige Säure, Phosphonsäure, phosphinige Säure und Phosphinsäure. Vorzugsweise stellen die Reste R^4 und R^5 jedoch C_1-C_5 -Alkyl oder C_1-C_5 -Alkoxy dar.

Die Erfindung umfasst ebenfalls die Salze, die die Verbindungen der Formel I mit Aminen, Alkali- und Erdalkalimetallbasen oder quaternären Ammoniumbasen bilden können.

Bewegliche Protonen, die zur Salzbildung leicht aus dem Molekül der Formel I ablösbar sind, befinden sich in der Phosphorsäuregruppe des Restes X, sofern freie Hydroxylgruppen vorhanden sind, oder am Brückenstickstoffatom zwischen Sulfonyl- und Carbonylgruppe.

Unter Alkali- und Erdalkalimetallhydroxiden als Salzbildner sind die Hydroxide von Lithium, Natrium, Kalium, Magnesium oder Calcium hervorzuheben, insbesondere aber die von Natrium oder Kalium.

Beispiele für zur Salzbildung geeignete Amine sind primäre, sekundäre und tertiäre aliphatische und aromatische Amine wie Methylamin, Aethylamin, Propylamin, i-Propylamin, die vier isomere Butylamine, Dimethylamin, Diäthylamin, Diäthanolamin, Dipropylamin, Diisopropylamin, Di-n-butylamin, Pyrrolidin, Piperidin, Morpholin, Trimethylamin, Triäthylamin, Tripropylamin, Chinuclidin, Pyridin, Chinolin und i-Chinolin, insbesondere aber Aethyl-, Propyl-, Diäthyl- oder Triäthylamin, vor allem aber iso-Propylamin und Diäthanolamin.

Beispiele für quaternäre Ammoniumbasen sind im allgemeinen die Kationen von Halogenammoniumsalzen, z.B. das Tetramethylammoniumkation, das Trimethylbenzylammoniumkation, das Triäthylbenzylammoniumkation, das Tetraäthylammoniumkation, das Trimethyläthylammoniumkation, aber auch das Ammoniumkation.

Von den erfindungsgemässen Verbindungen der Formel sind die Verbindungen bevorzugt, in denen entweder

- a) die Brücke A_n eine direkte Bindung, C_2-C_3 -Alkylen oder C_2-C_3 -Alkenylen bedeutet oder
- b) E Sauerstoff bedeutet, oder
- c) R^1 Wasserstoff bedeutet oder
- d) die Reste R^2 und R^3 für Methyl oder Methoxy stehen oder
- e) G Sauerstoff bedeutet oder
- f) Y Wasserstoff bedeutet.

Weiter bevorzugte Untergruppen von Verbindungen sind dadurch charakterisiert, dass die Brücke A_n eine direkte Bindung, C_2-C_3 -Alkylen oder C_2-C_3 -Alkenylen, G Sauerstoff und R^4 und R^5 unabhängig voneinander C_1-C_5 -Alkyl oder C_1-C_5 -Alkoxy bedeuten oder dass E Sauerstoff, Y und R^1 Wasserstoff und R^2 und R^3 Methyl oder Methoxy bedeuten.

In einer ganz besonders bevorzugten Untergruppe zeichnen sich die umfassten Verbindungen dadurch aus, dass E und G Sauerstoff, Y und R¹ Wasserstoff, R² und R³ Methyl oder Methoxy, die Brücke A_n eine direkte Bindung, C₂-C₃-Alkylen oder C₂-C₃-Alkenylen und R⁴ und R⁵ C₁-C₅-Alkyl oder C₁-C₅-Alkoxy bedeuten.

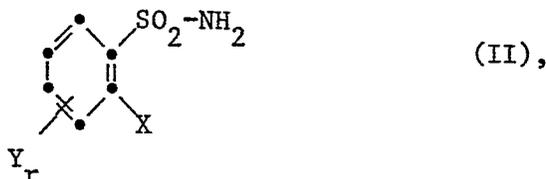
Als bevorzugte Einzelverbindungen sind zu nennen:

N-[2-(Diäthoxyphosphonyl)-phenylsulfonyl]-N'-(4,6-dimethoxy-pyrimidin-2-yl)-harnstoff und

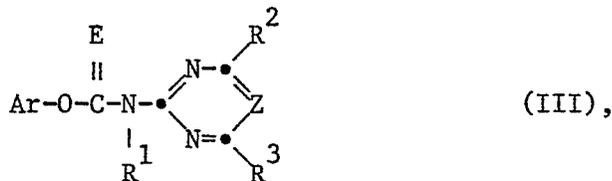
N-[2-(Di-n-butylxyphosphonylvinyl)-phenylsulfonyl]-N'-(4-methoxy-6-methyl-pyrimidin-2-yl)-harnstoff.

Die Herstellung der Verbindungen der Formel I erfolgt im allgemeinen in einem inerten, organischen Lösungsmittel.

Nach einem ersten Verfahren werden die Verbindungen der Formel I erhalten, indem man ein Phenylsulfonamid der Formel II

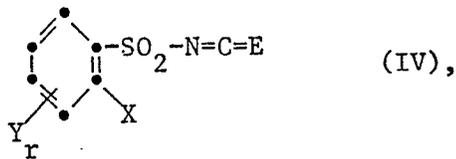


worin X, Y und r die unter Formel I gegebene Bedeutung haben, in Gegenwart einer Base mit einem N-Pyrimidinyl- oder -Triazinyl-carbamat der Formel III



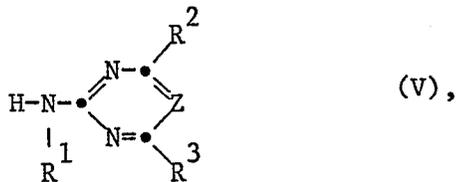
worin E, R¹, R², R³ und Z die unter Formel I gegebene Bedeutung haben und Ar für Phenyl oder durch C₁-C₅-Alkyl, Halogen, C₁-C₅-Alkoxy oder Nitro substituiertes Phenyl steht, umgesetzt.

Nach einem zweiten Verfahren gelangt man zu Verbindungen der Formel I, indem man ein Phenylsulfonylisocyanat oder -isothiocyanat der Formel IV



worin

E, X, Y und r die unter Formel I gegebene Bedeutung haben, gegebenenfalls in Gegenwart einer Base, mit einem Amin der Formel V



worin Z, R¹, R² und R³ die unter Formel I gegebene Bedeutung haben, umsetzt.

Die erhaltenen Harnstoffe der Formel I können gewünschtenfalls mittels Aminen, Alkalimetall- oder Erdalkalimetallhydroxiden oder quaternären Ammoniumbasen in Additionssalze übergeführt werden. Dieses geschieht beispielsweise durch Umsetzen mit der äquimolaren Menge Base und Verdampfen des Lösungsmittels.

Die Umsetzungen zu Verbindungen der Formel I werden vorteilhafterweise in aprotischen, inerten organischen Lösungsmitteln vorgenommen. Solche Lösungsmittel sind Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol, Xylol oder Cyclohexan, chlorierte Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, oder Chlorbenzol, Aether wie Diäthyläther, Aethylenglykoldimethyläther, Diäthylenglykoldimethyläther, Tetrahydrofuran oder Dioxan, Nitrile wie Acetonitril oder Propionitril, Amide wie Dimethylformamid, Diäthylformamid oder N-Methylpyrrolidinon. Die Reaktionstemperaturen liegen vorzugsweise zwischen -20° und +120°C. Die Umsetzungen verlaufen im

allgemeinen leicht exotherm und können bei Raumtemperatur durchgeführt werden. Zwecks Abkürzung der Reaktionszeit oder auch zum Einleiten der Umsetzung wird zweckdienlich für kurze Zeit bis zum Siedepunkt des Reaktionsgemisches aufgewärmt. Die Reaktionszeiten können ebenfalls durch Zugabe einiger Tropfen Base oder Isocyanat als Reaktionskatalysator verkürzt werden. Als Basen sind insbesondere tertiäre Amine wie Trimethylamin, Triäthylamin, Chinuclidin, 1,4-Diazabicyclo(2,2,2)-octan, 1,5-Diazabicyclo(4,3,0)non-5-en oder 1,5-Diazabicyclo(5,4,0)undec-7-en geeignet.

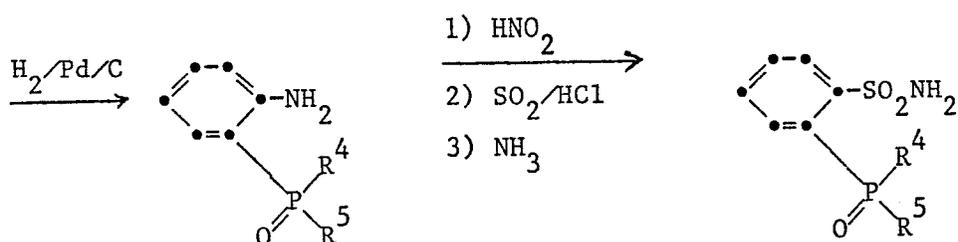
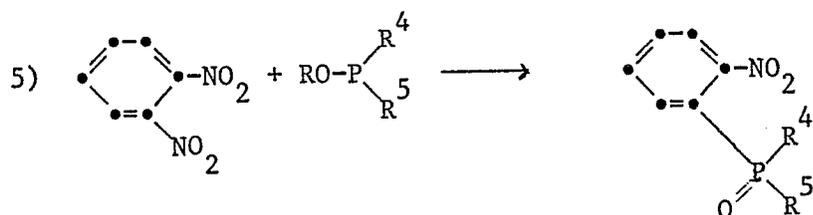
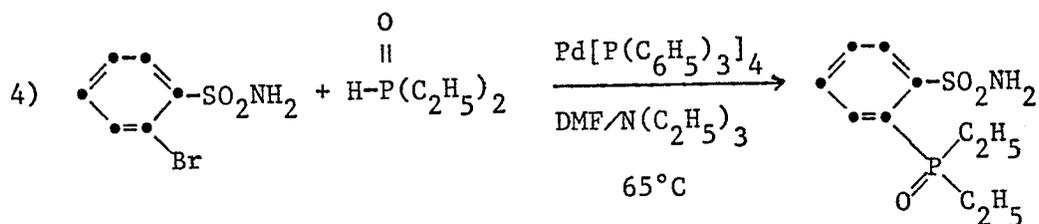
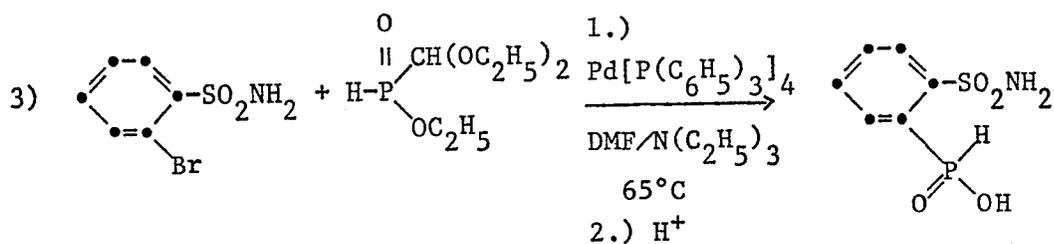
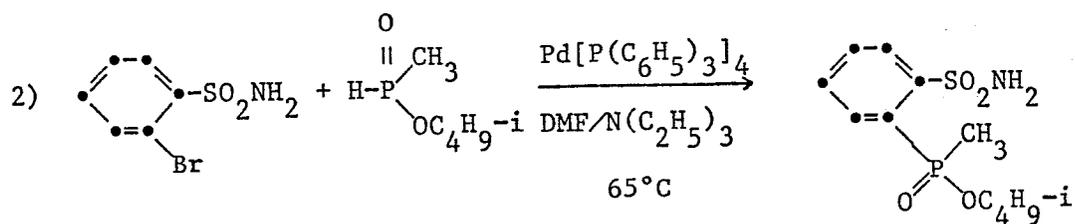
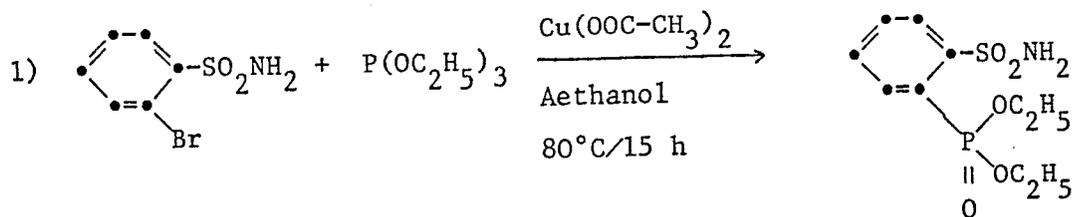
Die Endprodukte der Formel I können durch Einengen und/oder Verdampfen des Lösungsmittels isoliert und durch Umkristallisieren oder Zerreiben des festen Rückstandes in Lösungsmitteln in denen sie sich nicht gut lösen, wie Aether, aromatischen Kohlenwasserstoffen oder chlorierten Kohlenwasserstoffen gereinigt werden.

Die Ausgangsmaterialien der Formeln II und IV sind neu. Diese Verbindungen wurden speziell für die Synthese der neuen Wirkstoffe der Formel I entwickelt. Sie bilden daher einen Bestandteil der vorliegenden Erfindung.

Die Isocyanate oder Isothiocyanate der Formel IV sind nach an sich bekannten Methoden aus den Sulfonamiden der Formel II, beispielsweise durch Behandlung mit Phosgen oder Thiophosgen, erhältlich.

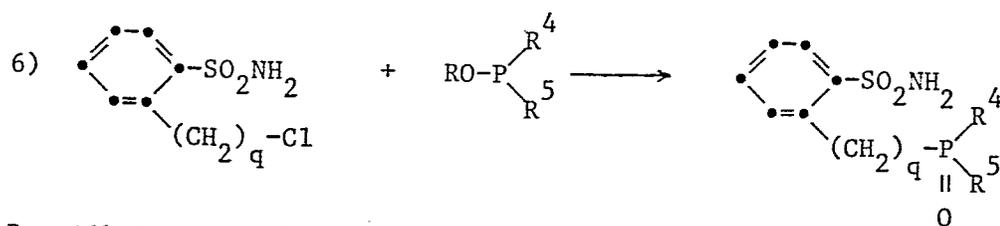
Die Ausgangsmaterialien der Formeln III und V sind bekannt oder können nach bekannten Methoden hergestellt werden.

Je nach der Beschaffenheit des ortho-Substituenten X lassen sich die neuen phosphorhaltigen Sulfonamide der Formel II nach an sich bekannten Methoden herstellen. Zur Erläuterung solcher Herstellungsverfahren seien beispielhaft die folgenden Reaktionen erwähnt:

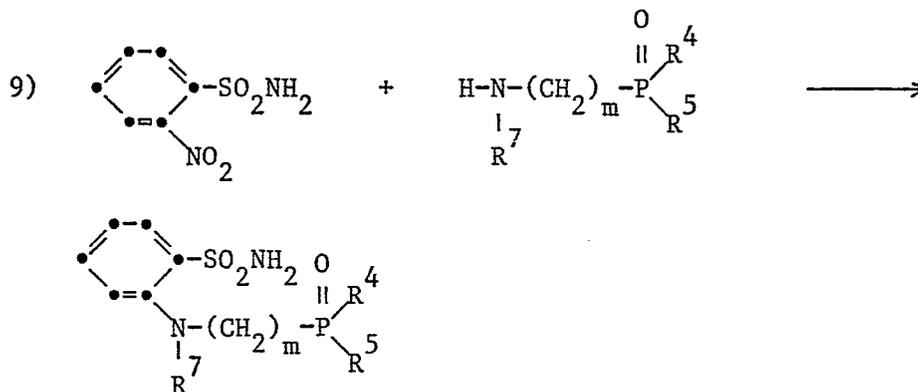
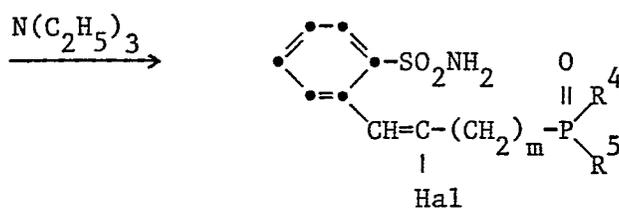
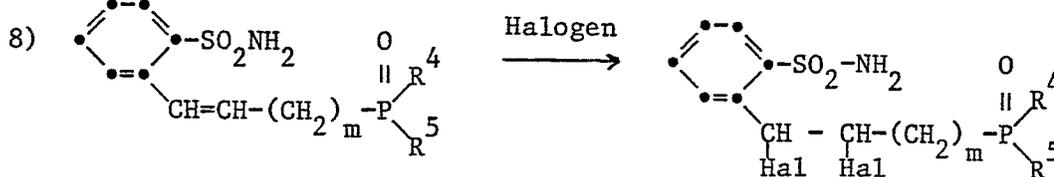
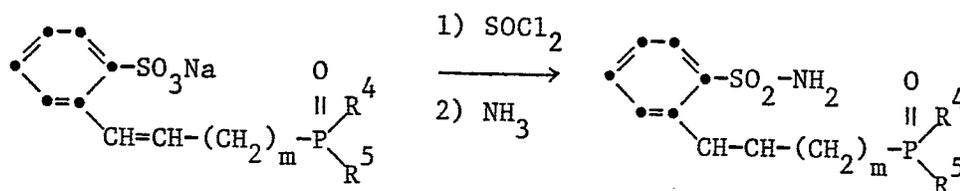
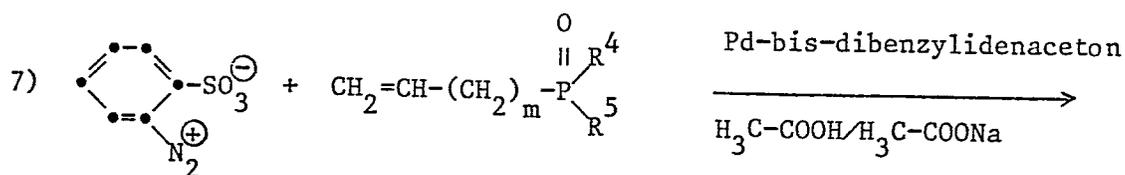


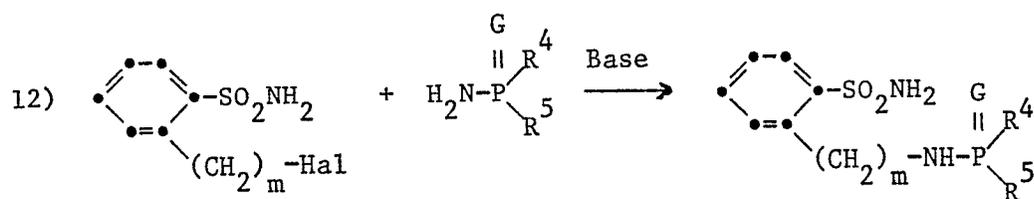
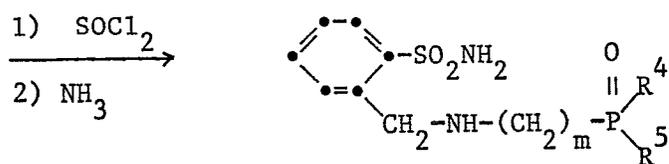
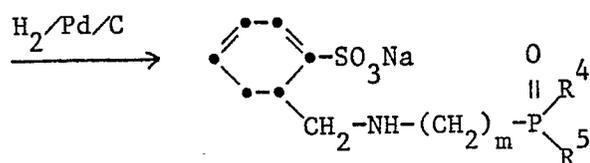
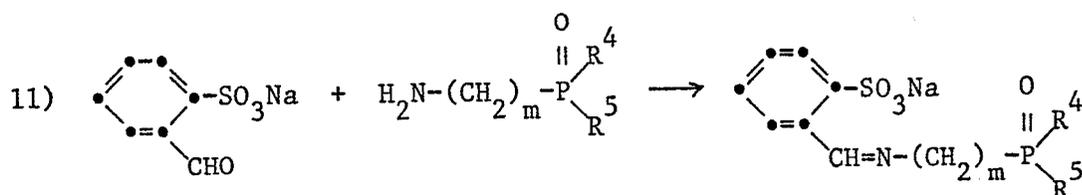
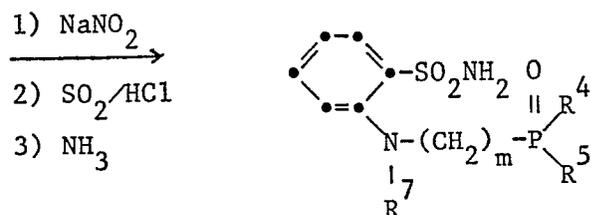
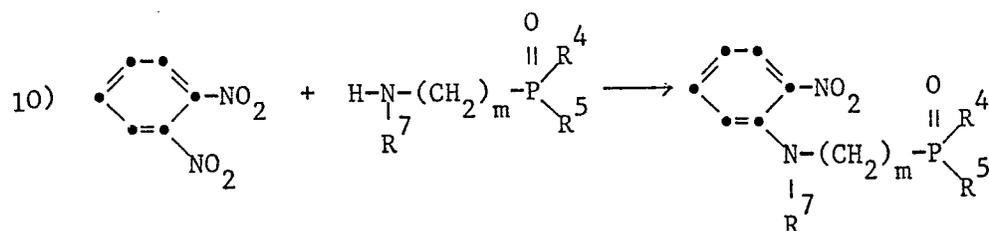
R = Alkyl

0112803

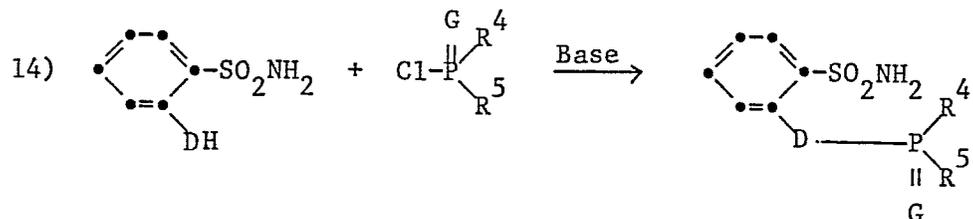
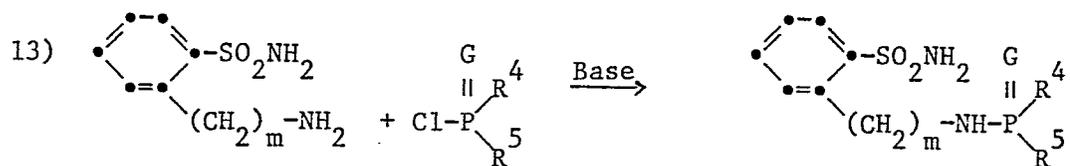


R = Alkyl, q = 1 bis 5

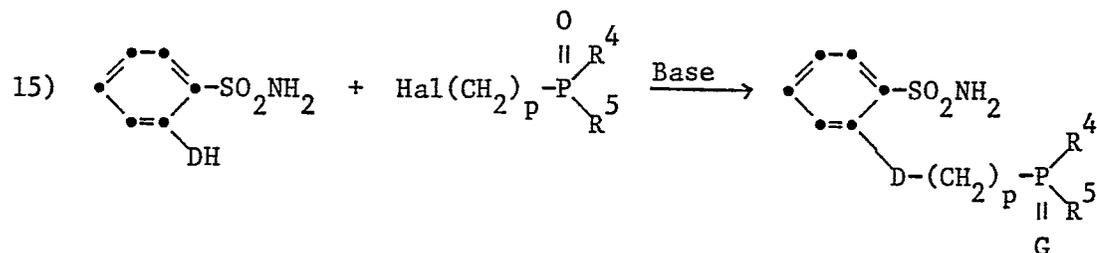




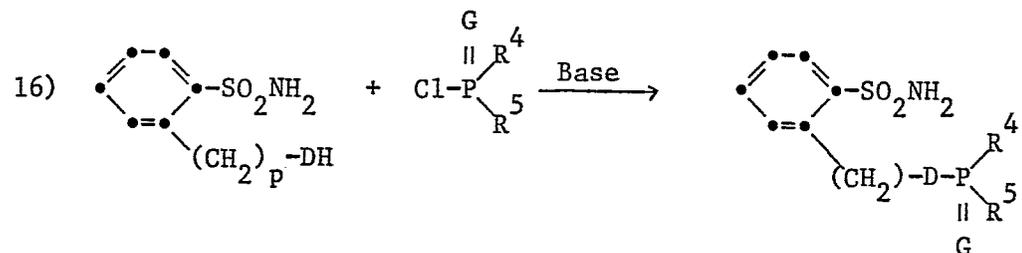
Hal = Halogen



D = O, S



p = 0 bis 2



Die Wirkstoffe der Formel I sind stabile Verbindungen. Ihre Handhabung bedarf keine vorsorglichen Massnahmen.

Bei geringeren Aufwandmengen zeichnen sich die Verbindungen der Formel I durch gute selektiv-wuchshemmende und selektiv-herbizide Eigenschaften aus, die sie ausgezeichnet zum Einsatz in Kulturen von

Nutzpflanzen, insbesondere in Zuckerrohr, Getreide, Baumwolle, Soja, Mais und Reis befähigen. Es werden dabei teilweise auch Unkräuter geschädigt, welchen bisher nur mit Totalherbiziden beizukommen war.

Die Wirkungsart dieser Wirkstoffe ist unüblich. Viele sind translozierbar, d.h. sie werden von der Pflanze aufgenommen und an andere Stellen transportiert, wo sie dann zur Wirkung kommen. So gelingt es beispielsweise, durch Oberflächenbehandlung perennierende Unkräuter bis in die Wurzeln zu schädigen. Die neuen Verbindungen der Formel I wirken bereits bei - im Vergleich zu anderen herbiziden und Wuchsregulatoren - sehr geringen Aufwandmengen.

Die Verbindungen der Formel I haben ausserdem starke pflanzenwuchsregulierende Eigenschaften, die sich in einer Ertragssteigerung von Kulturpflanzen oder Erntegut auswirken kann. Viele Verbindungen der Formel I zeigen darüberhinaus eine konzentrationsabhängige pflanzenwuchshemmende Wirkung. Es werden sowohl Monokotyledonen als auch Dikotyledonen in ihrem Wachstum beeinträchtigt.

So können z.B. die in der Landwirtschaft in tropischen Gegenden häufig als "cover crops" (Bodenbedecker) angepflanzten Leguminosen durch die Verbindungen der Formel I in ihrem Wachstum selektiv gehemmt werden, so dass zwar die Bodenerosion zwischen den Kulturpflanzen verhindert wird, die "cover crops" jedoch nicht zur Konkurrenz für die Kultur werden können.

Eine Hemmung des vegetativen Wachstums erlaubt bei vielen Kulturpflanzen eine dichtere Anpflanzung der Kultur, so dass ein Mehrertrag, bezogen auf die Bodenfläche, erzielt werden kann.

Ein weiterer Mechanismus der Ertragssteigerung mit Wachstumshemmern beruht darauf, dass die Nährstoffe in stärkerer Masse der Blüten- und Fruchtbildung zugute kommen, während das vegetative Wachstum eingeschränkt wird.

Bei monokotylen Pflanzen, z.B. Gräsern oder auch Kulturpflanzen wie Getreide, ist eine Hemmung des vegetativen Wachstums manchmal gewünscht und vorteilhaft. Eine derartige Wuchshemmung ist unter anderem bei Gräsern von wirtschaftlichem Interesse, denn dadurch kann z.B. die Häufigkeit der Grasschnitte in Ziergärten, Park- und Sportanlagen oder an Strassenrändern reduziert werden. Von Bedeutung ist auch die Hemmung des Wuchses von krautigen und holzigen Pflanzen an Strassenrändern und in der Nähe von Ueberlandleitungen oder ganz allgemein in Bereichen, in denen ein starker Bewuchs unerwünscht ist.

Wichtig ist auch die Anwendung von Wachstumsregulatoren zur Hemmung des Längenwachstums bei Getreide, denn durch eine Halmverkürzung wird die Gefahr des Umknickens ("Lagerns") der Pflanzen vor der Ernte verringert oder vollkommen beseitigt. Ausserdem können Wachstumsregulatoren bei Getreide eine Halmverstärkung hervorrufen, die ebenfalls dem Lagern entgegenwirkt.

Weiter eignen sich die Verbindungen der Formel I um das Keimen von eingelagerten Kartoffeln zu verhindern. Bei Kartoffeln entwickeln sich bei der Einlagerung über den Winter häufig Keime, die Schrumpfen, Gewichtsverlust und Faulen zur Folge haben.

Bei grösseren Aufwandmengen werden alle getesteten Pflanzen in ihrer Entwicklung so geschädigt, dass sie absterben.

Die Erfindung betrifft auch herbizide und pflanzenwachstumsregulierende Mittel, welche einen neuen Wirkstoff der Formel I enthalten, sowie Verfahren zur pre- und post-emergenten Unkrautbekämpfung und zur Hemmung des Pflanzenwuchses von monokotylen und dikotylen Pflanzen, insbesondere Gräsern, tropischen Bodenbedeckern und Tabakgeiztrieben.

Die Verbindungen der Formel I werden in unveränderter Form oder vorzugsweise als Mittel zusammen mit den in der Formulierungstechnik üblichen Hilfsmitteln eingesetzt und werden daher z.B. zu Emulsions-

konzentraten, direkt versprühbaren oder verdünnbaren Lösungen, verdünnten Emulsionen, Spritzpulvern, löslichen Pulvern, Stäubemitteln, Granulaten, auch Verkapselungen in z.B. polymeren Stoffen in bekannter Weise verarbeitet. Die Anwendungsverfahren wie Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Giessen werden gleich wie die Art der Mittel den angestrebten Zielen und den gegebenen Verhältnissen entsprechend gewählt.

Die Formulierungen, d.h. die den Wirkstoff der Formel I und gegebenenfalls einen festen oder flüssigen Zusatzstoff enthaltenden Mittel, Zubereitungen oder Zusammensetzungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch inniges Vermischen und/oder Vermahlen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, wie z.B. mit Lösungsmitteln, festen Trägerstoffen, und gegebenenfalls oberflächenaktiven Verbindungen (Tensiden).

Als Lösungsmittel können in Frage kommen: Aromatische Kohlenwasserstoffe, bevorzugt die Fraktionen C_8 bis C_{12} , wie z.B. Xylolgemische oder substituierte Naphthaline, Phthalsäureester wie Dibutyl- oder Dioctylphthalat, aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Cyclohexan oder Paraffine, Alkohole und Glykole sowie deren Aether und Ester, wie Aethanol, Aethylenglykol, Aethylenglykolmonomethyl- oder -äthyläther, Ketone wie Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel wie N-Methyl-2-pyrrolidon, Dimethylsulfoxid oder Dimethylformamid, sowie gegebenenfalls epoxidierte Pflanzenöle, wie epoxidiertes Kokosnussöl oder Sojaöl; oder Wasser.

Als feste Trägerstoffe, z.B. für Stäubemittel und dispergierbare Pulver, werden in der Regel natürliche Gesteinsmehle verwendet, wie Calcit, Talkum, Kaolin, Montmorillonit oder Attapulgit. Zur Verbesserung der physikalischen Eigenschaften können auch hochdisperse Kieselsäure oder hochdisperse saugfähige Polymerisate zugesetzt werden. Als gekörnte, adsorptive Granulatträger kommen poröse Typen wie z.B. Bimsstein, Ziegelbruch, Sepiolit oder Bentonit, als nicht sorptive Trägermaterialien z.B. Calcit oder Sand in Frage. Darüber-

hinaus kann eine Vielzahl von vorgranulierten Materialien anorganischer oder organischer Natur wie insbesondere Dolomit oder zerkleinerte Pflanzenrückstände verwendet werden.

Als oberflächenaktive Verbindungen kommen je nach der Art des zu formulierenden Wirkstoffes der Formel I nichtionogene, kation- und/oder anionaktive Tenside mit guten Emulgier-, Dispergier- und Netzeigenschaften in Betracht. Unter Tensiden sind auch Tensidgemische zu verstehen.

Geeignete anionische Tenside können sowohl sog. wasserlösliche Seifen als auch wasserlösliche synthetische oberflächenaktive Verbindungen sein.

Als Seifen seien die Alkali-, Erdalkali- oder gegebenenfalls substituierte Ammoniumsalze von höheren Fettsäuren (C_{10} - C_{22}), wie z.B. die Na- oder K-Salze der Oel- oder Stearinsäure, oder von natürlichen Fettsäuregemischen, die z.B. aus Kokosnuss- oder Talgöl gewonnen werden können, genannt. Ferner sind auch die Fettsäure-methyl-aurinsalze zu erwähnen.

Häufig werden jedoch sogenannte synthetische Tenside verwendet, insbesondere Fettsulfonate, Fettsulfate, sulfonierte Benzimidazol-derivate oder Alkylarylsulfonate.

Die Fettsulfonate oder -sulfate liegen in der Regel als Alkali-, Erdalkali- oder gegebenenfalls substituierte Ammoniumsalze vor und weisen einen Alkylrest mit 8 bis 22 C-Atomen auf, wobei Alkyl auch den Alkylteil von Acylresten einschliesst, z.B. das Na- oder Ca-Salz der Ligninsulfonsäure, des Dodecylschwefelsäureesters oder eines aus natürlichen Fettsäuren hergestellten Fettalkoholsulfatgemisches. Hierher gehören auch die Salze der Schwefelsäureester und Sulfonsäuren von Fettalkohol-Aethylenoxid-Addukten. Die sulfonierten Benzimidazol-derivate enthalten vorzugsweise 2-Sulfonsäuregruppen und einen Fettsäurerest mit 8-22 C-Atomen. Alkylarylsulfonate sind z.B. die Na-,

Ca- oder Triäthanolaminsalze der Dodecylbenzolsulfonsäure, der Dibutyl-naphthalinsulfonsäure oder eines Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-kondensationsproduktes.

Ferner kommen auch entsprechende Phosphate wie z.B. Salze des Phosphorsäureesters eines p-Nonylphenol-(4-14)-Aethylenoxid-Adduktes oder Phospholipide in Frage.

Als nicht ionische Tenside kommen in erster Linie Polyglykoläther-derivate von aliphatischen oder cycloaliphatischen Alkoholen, gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren und Alkylphenolen in Frage, die 3 bis 30 Glykoläthergruppen und 8 bis 20 Kohlenstoffatome im (aliphatischen) Kohlenwasserstoffrest und 6 bis 18 Kohlenstoffatome im Alkylrest der Alkylphenole enthalten können.

Weitere geeignete nichtionische Tenside sind die wasserlöslichen, 20 bis 250 Aethylenglykoläthergruppen und 10 bis 100 Propylenglykoläthergruppen enthaltenden Polyäthylenoxidaddukte an Polypropylenglykol, Aethyldiaminopolypropylenglykol und Alkylpolypropylenglykol mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette. die genannten Verbindungen enthalten üblicherweise pro Propylenglykol-Einheit 1 bis 5 Aethylenglykoleinheiten.

Als Beispiele nichtionischer Tenside seien Nonylphenolpolyäthoxyäthanol, Ricinusölpolyglykoläther, Polypropylen-Polyäthylenoxidaddukte, Tributylphenoxypolyäthanol, Polyäthylenglykol und Octylphenoxypolyäthoxyäthanol erwähnt.

Ferner kommen auch Fettsäureester von Polyoxyäthylensorbitan wie das Polyoxyäthylensorbitan-trioleat in Betracht.

Bei den kationischen Tensiden handelt es sich vor allem um quaternäre Ammoniumsalze, welche als N-Substituenten mindestens einen Alkylrest mit 8 bis 22 C-Atomen enthalten und als weitere Substituenten

niedrige, gegebenenfalls halogenierte Alkyl-, Benzyl oder niedrige Hydroxyalkylreste aufweisen. Die Salze liegen vorzugsweise als Halogenide, Methylsulfate oder Aethylsulfate vor, z.B. das Stearyltrimethylammoniumchlorid oder das Benzyl-di(2-chloräthyl)-äthylammoniumbromid.

Die in den Formulierungstechnik gebräuchlichen Tenside sind u.a. in folgenden Publikationen beschrieben:

"Mc Cutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual" MC Publishing Corp., Ridgewood, New Jersey, 1981;

H. Stache, "Tensid-Taschenbuch", 2. Aufl., C. Hanser Verlag, München, Wien, 1981;

M. and J. Ash. "Encyclopedia of Surfactants", Vol. I-III, Chemical Publishing Co., New York, 1980-1981.

Die pestiziden Zubereitungen enthalten in der Regel 0,1 bis 95%, insbesondere 0,1 bis 80%, Wirkstoff der Formel I, 1 bis 99,9% eines festen oder flüssigen Zusatzstoffes und 0 bis 25%, insbesondere 0,1 bis 25% eines Tensides.

Insbesondere setzen sich bevorzugte Formulierungen folgendermassen zusammen: (% = Gewichtsprozent)

Emulgierbare Konzentrate

Aktiver Wirkstoff:	1 bis 20%, bevorzugt 5 bis 10%
oberflächenaktive Mittel:	5 bis 30%, vorzugsweise 10 bis 20%
flüssiges Trägermittel:	50 bis 94%, vorzugsweise 70 bis 85%.

Stäube

Aktiver Wirkstoff:	0,1 bis 10%, vorzugsweise 0,1 bis 1%
festes Trägermittel:	99,9 bis 90%, vorzugsweise 99,9 bis 99%.

Suspension-Konzentrate

Aktiver Wirkstoff:	5 bis 75%, vorzugsweise 10 bis 50%
Wasser:	94 bis 25%, vorzugsweise 90 bis 30%
oberflächenaktives Mittel:	1 bis 40%, vorzugsweise 2 bis 30%.

Benetzbare Pulver

Aktiver Wirkstoff: 0,5 bis 90%, vorzugsweise 1 bis 80%
oberflächenaktives Mittel: 0,5 bis 20%, vorzugsweise 1 bis 15%
festes Trägermittel: 5 bis 95%, vorzugsweise 15 bis 90%.

Granulate

Aktiver Wirkstoff: 0,5 bis 30%, vorzugsweise 3 bis 15%
festes Trägermittel: 99,5 bis 70%, vorzugsweise 97 bis 85%.

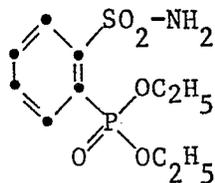
Während als Handelswerte eher konzentrierte Mittel bevorzugt werden, verwendet der Endverbraucher in der Regel verdünnte Mittel. Die Anwendungsformen können bis hinab zu 0,001% an Wirkstoff verdünnt werden. Die Aufwandmengen betragen in der Regel 0,001 bis 10 kg AS/ha, vorzugsweise 0,025 bis 5 kg AS/ha.

Die Mittel können auch weitere Zusätze wie Stabilisatoren, Entschäumer, Viskositätsregulatoren, Bindemittel, Haftmittel sowie Dünger oder andere Wirkstoffe zur Erzielung spezieller Effekte enthalten.

In den folgenden Beispielen sind die Temperaturen in Celsiusgraden °C, die Drücke in Millibar mb angegeben.

Herstellungsbeispiele:

Beispiel 1:

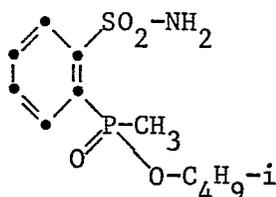


2-Diäthoxyphosphonyl-phenylsulfonamid.

59 g (0,25 Mol) 2-Bromphenylsulfonamid werden in 1 Liter Aethanol .
gelöst und mit 55 g (0,275 Mol) Kupfer-II-Acetat-Hydrat und 62 g
(0,37 Mol) Triäthylphosphit versetzt und für 15 Stunden zum Rückfluss

erhitzt. Dabei verfärbt sich die Lösung von Tiefblau nach Blaugrün. Nach dem Abkühlen wird die Lösung filtriert und eingedampft. Der Rückstand wird mit 200 ml Chloroform aufgenommen und 2 mal mit je 200 ml Wasser gewaschen. Nach dem Eindampfen der organischen Phase wird der orangebraune Rückstand aus Aether kristallisiert. Man erhält so 16,3 g (22,3% d.Th.) 2-Diäthoxyphosphonyl-phenylsulfonamid, Smp. 164-165°C.

Beispiel 2:



2-(i-Butyloxy-P-methyl-phosphinyl)-phenylsulfonamid.

Eine Lösung von 11,8 g (0,05 Mol) 2-Bromphenylsulfonsäureamid in 14 ml (0,1 Mol) Triäthylamin und 30 ml Dimethylformamid wird mit 6,8 g (0,05 Mol) Methylphosphinsäureisobutylester und 1,1 g (0,001 Mol) Tetrakis-triphenylphosphinpalladium-Komplex versetzt. Die gelbe Suspension wird für 15 Stunden bei 100°C gerührt, abgekühlt und filtriert. Nach dem Eindampfen des Filtrats wird der Rückstand aus Toluol kristallisiert. Man erhält so 4,12 g 2-(i-Butyloxy-P-methyl-phosphinyl)-phenylsulfonamid, Smp. 50-52°C.

Beispiel 3: 2-Diäthoxyphosphonyl-phenylsulfonamid.

a) 2-Diäthoxyphosphonyl-nitrobenzol:

Eine Mischung aus 63 g (0,375 Mol) 1,2-Dinitrobenzol und 131,2 ml (0,375 Mol) Triäthylphosphit wird in 350 ml Toluol für 7 Stunden zum Rückfluss erhitzt und dann eingedampft. Der ölige Rückstand wird im Vakuum fraktioniert. Die Fraktion mit einem Siedepunkt von 136-145°C/0,05 mbar wird in 100 ml Methylenchlorid aufgenommen und dann mit 200 ml Hexan versetzt. Die dabei ausfallenden Kristalle werden abgetrennt, mit Hexan gewaschen und getrocknet. Man erhält so 58,8 g (60,5% d.Th.) 2-Diäthoxyphosphonyl-nitrobenzol als hellgelbe Kristalle, Smp. 56,5-57,5°C.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : δ = 1,33 (t, CH_3 , 6H); 4,23 (quintett, OCH_2 , 4H);
7,5-8,3 (m, C_6H_4 , 4H) ppm.

Analyse $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{NO}_5\text{P}$ (259,2)

berechnet	C 46,34%	H 5,45%	N 5,40%
gefunden	C 46,2%	H 5,4%	N 5,5%

b) 2-Diäthoxyphosphonyl-anilin:

58,3 g 2-Diäthoxyphosphonyl-nitrobenzol werden in 590 ml Aethanol gelöst und über 3 g 5%iger Palladium-Kohle bei 20-25°C mit Wasserstoff hydriert. Nach 20 Minuten sind von der Reaktion 104% d.Th. Wasserstoff verbraucht und die Hydrierung ist beendet. Nach dem Abtrennen des Katalysators wird das Filtrat eingedampft. Durch Kristallisation des Rückstandes aus Hexan bei 0°C erhält man 48,2 g (42,7% d.Th.) 2-Diäthoxyphosphonyl-anilin, Smp. 32-34°C

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1,30 (t, CH_3 , 6H); 4,1 (quintett, OCH_2 , 4H);
5,15 (s, NH_2 , 2H); 6,5-7,7 (m, C_6H_4 , 4H) ppm.

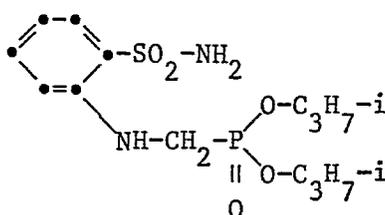
c) 2-Diäthoxyphosphonyl-phenylsulfonamid:

1,145 g 2-Diäthoxyphosphonyl-anilin, 1,05 ml 36%iger Salzsäure und 0,78 ml Wasser werden unter Kühlung miteinander vermischt. Zur entstandenen Lösung lässt man innerhalb von 20 Minuten bei 0-5°C eine Lösung von 0,357 g Natriumnitrit in 0,537 ml Wasser zutropfen und rührt das Gemisch bei der gleichen Temperatur für 35 Minuten. Die entstandene Lösung wird synchron mit 0,95 ml einer wässrigen 40%igen Natriumhydrogensulfitlösung innerhalb von 15 Minuten zu einem Gemisch aus 3,45 ml 36%iger Salzsäure und 0,875 ml Wasser, 0,126 g (0,005 Mol) Kupfersulfathydrat und 0,95 ml wässriger 40%iger Natriumhydrogensulfitlösung zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wird für 1,5

Stunden bei 20-25°C gerührt und dreimal mit Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Man erhält so 1,5 g 2-(Diäthoxyphosphonyl-phenylsulfonylchlorid als Oel das ohne Reinigung mit 10,6 ml wässriger 30%iger Ammoniaklösung bei 20-25°C umgesetzt wird. Der entstandene Niederschlag wird abgetrennt und mit Wasser gewaschen.

Ausbeute: 0,7 g 2-Diäthoxyphosphonyl-phenylsulfonamid, Smp. 161-162°C.

Beispiel 4:



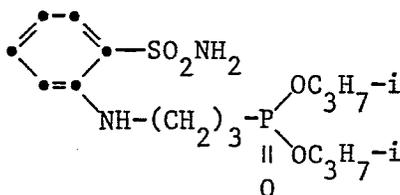
2-(Di-i-propoxyphosphonylmethylamino)-phenylsulfonamid.

10 g (0,58 Mol) 2-Nitrophenylsulfonamid werden in 20 ml Toluol suspendiert und zum Rückfluss erhitzt. In die heisse Lösung lässt man 17,0 g (0,087 Mol) Aminomethylphosphonsäurediisopropylester zutropfen.

Anschliessend wird die Reaktionsmischung für 10 Stunden am Rückfluss gekocht und nach dem Abkühlen eingedampft. Durch Chromatographie des Rückstandes an Kieselgel mit Methylacetat/Hexan-Gemisch (4:1) erhält man 1,6 g 2-(Di-i-propoxyphosphonylmethylamino)-phenylsulfonamid als gelbes Oel.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 1,30 (d, CH_3 , 12H); 3,6 (2d, $J_{\text{PCH}} = 14\text{Hz}$, $J_{\text{NHCH}} = 6\text{Hz}$, 2H); 4,7 (m, OCH, 2H); 6,6-7,9 (m, C_6H_4 , 4H); 8,0-8,3 (m, NH, NH_2 , 3H) ppm.

Beispiel 5:



2-(Di-i-propyloxyphosphonylpropylamino)-phenylsulfonamid.

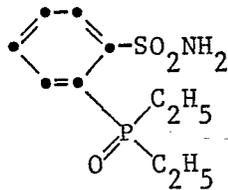
a) 2-(Di-i-propyloxyphosphonylpropylamino)-nitrobenzol:

Eine Mischung aus 20 g (0,11 Mol) 1,2-Dinitrobenzol und 31,87 g (0,14 Mol) Aminopropylphosphonsäurediisopropylester in 50 ml Toluol wird für 14 Stunden zum Rückfluss erhitzt und anschliessend eingedampft. Durch Chromatographie des Rückstands an Kieselgel mit Aethylacetat/Hexan-Gemisch (4:1) erhält man 32,04 g (84,6% d.Th.) 2-(Di-i-propyloxyphosphonylpropylamino)-nitrobenzol als dunkelgelbes viskoses Oel.

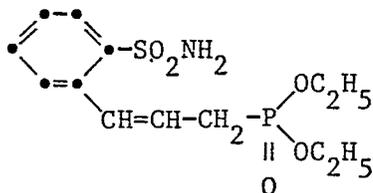
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1,4 (d, CH_3 , 12H); 2,0 (s, breit, CH_2 , CH_2P , 4H); 3,5 (q, NH_2 , 2H); 4,75 (m, OCH , 2H); 6,5-8,3 (s, breit, C_6H_4 , NH, 5H) ppm.

b) 2-(Di-i-propyloxyphosphonylpropylamino)-anilin

Nach dem im Beispiel 3a beschriebenen Verfahren erhält man aus dem Produkt des Beispiels 5a und Wasserstoff in Gegenwart von 5% Pd/C als Produkt 2-(Di-i-propyloxyphosphonylpropylamino)-anilin als viskoses Oel.

Beispiel 6:2-Diäthylphosphonyl-phenylsulfonamid.

Nach dem in Beispiel 2 beschriebenen Verfahren erhält man aus 2-Bromphenylsulfonamid und Diäthylphosphinoxid in Gegenwart von Triäthylamin, Dimethylformamid und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium-Komplex als Produkt 2-Diäthylphosphonyl-phenylsulfonamid, Smp. 139°C.

Beispiel 7:2-(3-Diäthoxyphosphonyl-1-propenyl)-phenylsulfonamid.

a) Ein Gemisch aus 34,64 g (0,2 Mol) Orthanilsäure, 30 ml Wasser und 62,3 ml 50%iger Borfluorwasserstoffsäure (0,5 Mol) wird auf 0-5°C gekühlt und bei dieser Temperatur innerhalb von einer Stunde tropfenweise mit einer Lösung von 13,8 g (0,2 Mol) Natriumnitrit in 20 ml Wasser versetzt. Anschliessend wird die Mischung für 30 Minuten gerührt und mit 100 ml Aether aufgenommen. Der ausgefallene Niederschlag wird abgetrennt, mit 100 ml Essigsäure/Aether-Gemisch (1:1) und 100 ml Aether gewaschen. Nach dem Trocknen erhält man so 34 g Orthanilsäurediazoniumsalz (92% d.Th.).

b) Ein Gemisch aus 8,65 g (0,05 Mol) Orthanilsäure, 50 ml Essigsäure und 6,25 ml (0,05 Mol) Borfluorwasserstoffsäure werden auf ca. 15°C gekühlt und bei dieser Temperatur innerhalb von 45 Minuten mit einer Lösung von 3,45 g (0,05 Mol) Natriumnitrit in 5 ml Wasser tropfenweise versetzt. Das entstandene Reaktionsgemisch wird bei 20-25°C für 30 Minuten gerührt. Die Suspension kann ohne weitere Isolierung des Diazoniumsalzes zur Weiterreaktion eingesetzt werden.

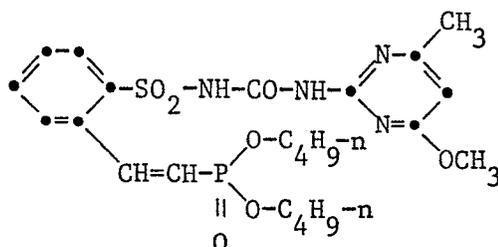
c) 7,73 g (0,042 Mol) des nach Beispiel 7a) hergestellten Diazoniumsalzes der Orthanilsäure werden in 50 ml Essigsäure ausgeschlämmt und mit 3,44 g (0,042 Mol) Natriumacetat und 0,1265 g (0,00021 Mol) Palladiumdibenzylidenaceton versetzt. Zu diesem Gemisch lässt man bei 20-25°C 7,85 g (0,044 Mol) Propenyl-3-phosphonsäurediäthylester zutropfen. Die Reaktion setzt unter Erwärmung und Stickstoffentwicklung ein. Am Ende der Gasentwicklung wird die Reaktionsmischung

noch für 1,5 Stunden gerührt. Anschliessend wird das Lösungsmittel vollständig entfernt. Der erhaltene Rückstand wird in 50 ml Dimethylformamid aufgenommen und bei einer Temperatur von 5-10°C tropfenweise mit 7,64 ml (0,105 Mol) Thionylchlorid versetzt. Nach einer Reaktionszeit von 2 Stunden wird das Gemisch auf Eis gegossen und mit Aethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen und anschliessend tropfenweise einem Gemisch von 25 ml konzentriertem Ammoniak und Eis zugesetzt. Nach dem Abschluss der Reaktion wird die Mischung mit Wasser verdünnt und die organische Phase abgetrennt. Durch Chromatographieren an Kieselgel mit Toluol/Aethylacetat-Gemisch (1:1) erhält man 2,28 g (16% d.Th) 2-(3-Diäthoxyphosphonyl-1-propenyl)-phenylsulfonamid, Smp. 103-104°C.

Analyse $C_{13}H_{20}NO_5PS$ (333,34)

berechnet	C 46,85%	H 6,05%	N 4,20%	P 9,30%	S 9,62%
gefunden	C 46,93%	H 6,04%	N 4,13%	P 9,25%	S 9,38%

Beispiel 8:



N-[2-(Di-n-butyloxyphosphonylvinyl)-phenylsulfonyl]-N'-(4-methoxy-6-methyl-pyrimidin-2-yl)-harnstoff. (Verbindung 4.1).

a) 2-(Di-n-butyloxyphosphonylvinyl)-phenylsulfonamid.

11,04 g (0,06 Mol) nach der Vorschrift von Beispiel 7a) erhaltenes Diazoniumsalz werden in 70 ml Essigsäure suspendiert und in Gegenwart von 4,29 g (0,06 Mol) Natriumacetat und 0,182 g (0,003 Mol) Palladium-dibenzylidenaceton mit 13,2 g Vinylphosphonsäure-di-n-butylester versetzt. Nach Beendigung der Stickstoffentwicklung wird das Gemisch für 1/2 Stunden weitergerührt. Anschliessend wird das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand in 40 ml Dimethylformamid aufgenommen und unter Zusatz von 10,91 ml (0,15 Mol) Thionylchlorid bei 5°C für 1,5 Stunden gerührt. Anschliessend wird das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen und mit Aethylacetat extrahiert. Die vereinigten Aethylacetatphasen werden tropfenweise zu 20 ml konzentrierter Ammoniaklösung und 20 g Eis getropft. Nach Abschluss der Reaktion wird die organische Phase abgetrennt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Durch Chromatographie des öligen Rückstands an Kieselgel mit Toluol/Aethylacetat-Gemisch (4:1) erhält man 13,72 g (61% d.Th.) 2-(Di-n-butyloxyphosphonylvinyl)-phenylsulfonamid als viskoses Öl.

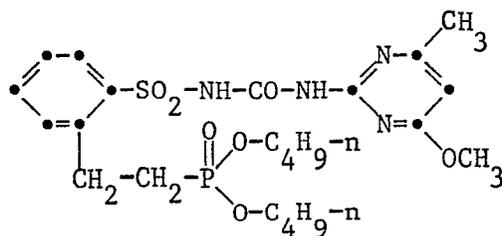
Analyse $C_{16}H_{26}NO_5PS$ (375,42)

berechnet	C 51,19%	H 6,98%	N 3,73%	P 8,25%	S 8,54%
gefunden	C 51,28%	H 7,09%	N 3,60%	P 8,02%	S 8,41%

b) Einer Lösung von 5,63 g (0,015 Mol) 2-(Di-n-butyloxyphosphonylvinyl)-phenylsulfonamid in 80 ml Dioxan setzt man bei 20-25°C 2,4 ml (0,0165 Mol) 1,5-Diazabicyclo(5,4,0)undec-5-en sowie 3,9 g (0,015 Mol) N-(4-methoxy-6-methyl-pyrimidin-2-yl)-phenylcarbammat zu. Nachdem das Gemisch für 2 Stunden gerührt worden ist, wird es auf 200 ml Wasser gegossen. Die entstehende klare Lösung wird mit 36%iger Salzsäure bis auf einen pH Wert 2 angesäuert und mit Methylacetat extrahiert. Die ver-

einigten organischen Phasen werden getrocknet und eingedampft. Durch Kristallisation des orangen öligen Rückstands aus Petroläther erhält man 6,9 g (85,2% d.Th.) N-[2-(Di-n-butyloxyphosphonylvinyl)-phenylsulfonyl]-N'-(4-methoxy-6-methyl-pyrimidin-2-yl)-harnstoff, Smp. 86-87°C.

Beispiel 9:

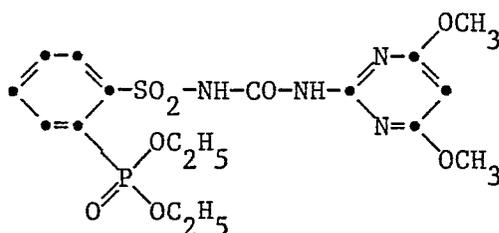


N-[2-(Di-n-butyloxyphosphonyl)ethyl]-phenylsulfonyl-N'-(4-methoxy-6-methyl-pyrimidin-2-yl)-harnstoff (Verbindung 4.21).

4,0 g (0,074 Mol) N-[2-(Di-n-butyloxyphosphonylvinyl)-phenylsulfonyl]-N'-(4-methoxy-6-methyl-pyrimidin-2-yl)-harnstoff werden in 40 ml Tetrahydrofuran gelöst und unter Zugabe von 0,5g Platinhydroxyd bei 20-25°C mit Wasserstoff hydriert. Nach einer Aufnahme von 114% der theoretisch benötigten Wasserstoffmenge kommt die Reaktion zum Stillstand. Der Katalysator wird abfiltriert und die Lösung einge-

dampft. Der farblose Rückstand wird aus Aether kristallisiert. Man erhält so 4,0 g (100% d.Th.) N-[2-(Di-n-butyloxyphosphonyläthyl)-phenylsulfonyl]-N'-(4-methoxy-6-methyl-pyrimidin-2-yl)-harnstoff, Smp. 97-98°C.

Beispiel 10:



N-(2-Diäthoxyphosphonyl-phenylsulfonyl)-N'-(4,6-dimethoxy-pyrimidin-2-yl)-harnstoff. (Verbindung 4.31).

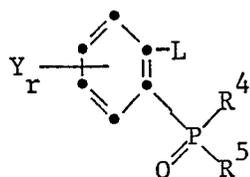
1,7 g 2-Diäthoxyphosphonyl-phenylsulfonamid und 0,9 g 1,5-Diazabicyclo(5,4,0)undec-5-en werden in 19 ml Dioxan gelöst und mit 1,6 g N-(4,6-dimethoxy-pyrimidin-2-yl)-phenylcarbamat versetzt. Nachdem die Lösung für 5 Stunden bei 20-25°C gerührt worden ist werden 100 ml Aethylacetat zugesetzt. Die Lösung wird durch Zugabe von 2N Salzsäure bis auf einen pH Wert von 2 angesäuert. Dabei fällt das Produkt teilweise aus. Die wässrige Phase wird abgetrennt, die organische Phase zweimal mit Wasser gewaschen. Nach dem Eindampfen der organischen Phase kristallisiert man den Rückstand aus einem Aceton/Aether-Gemisch. Man erhält 2,5 g (90,8% d.Th.) N-(2-Diäthoxyphosphonyl-phenylsulfonyl)-N'-(4,6-dimethoxy-pyrimidin-2-yl)-harnstoff, Smp. 172°C (Zers.).

Analyse $C_{17}H_{23}N_4O_8PS$ (474,43)

berechnet	C 43,04%	H 4,89%	N 11,81%	P 6,53%	S 6,76%
gefunden	C 43,5%	H 4,6%	N 12,1%	P 6,6%	S 6,6%.

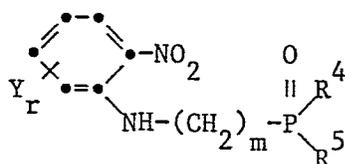
In analoger Weise erhält man die in den anschliessenden Tabellen aufgelisteten Zwischen- und Endprodukte.

Tabelle 1:



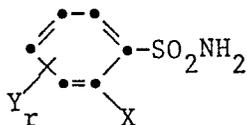
Nr.	R ₄	R ₅	L	Y	r	phys. Daten
1.1	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	NO ₂	H	1	Smp. 56,5-57,5°C
1.2	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	NH ₂	H	1	Smp. 32-34°C
1.3	OC ₂ H ₅	CH ₃	NO ₂	H	1	Smp. 129°C/0,08 mb
1.4	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	NO ₂	5-Cl	1	Smp. 61-62°C
1.5	OC ₂ H ₅	CH ₃	NO ₂	5-Cl	1	Smp. 151-152°C/ 0.26 mb
1.6	OH	OH	NO ₂	H	1	Smp. 197-199°C
1.7	OH	CH ₃	NO ₂	H	1	Smp. 147-149°C
1.8	OH	OH	NO ₂	5-Cl	1	Smp. 208-210°C
1.9	OH	CH ₃	NO ₂	5-Cl	1	Smp. 150-151°C
1.10	OC ₂ H ₅	CH ₃	NH ₂	4-CF ₃ , 6-NO ₂	2	Smp. 117-119°C
1.11	OC ₂ H ₅	CH ₃	NO ₂	4-CF ₃ , 6-NO ₂	2	Smp. 130-132°C
1.12	C ₆ H ₅	OH	NO ₂	4-CF ₃ , 6-NO ₂	2	Smp. 133-138°C
1.13	C ₆ H ₅	OC ₄ H ₉ ⁻ⁿ	NO ₂	4-CF ₃ , 6-NO ₂	2	Smp. 89-90°C
1.14	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	NO ₂	4-CF ₃ , 6-NO ₂	2	Smp. 188-190°C
1.15	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	NH ₂	5-Cl	1	Smp. 72-75°C
1.16	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	NO ₂	4-CN, 6-NO ₂	2	Smp. 109-112°C
1.17	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	NO ₂	4-COOC ₂ H ₅	1	braunes Öl
1.18	OH	OH	NO ₂	4-COOH	1	Smp. 220°C
1.19	OH	OH	NO ₂	4-COOC ₂ H ₅	1	Smp. 184-186°C

Tabelle 2:



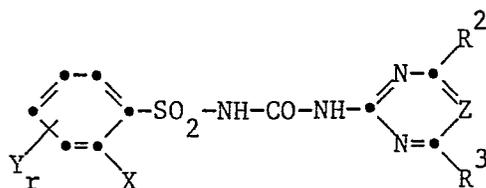
Nr.	R ⁴	R ⁵	Y	r	m	phys. Daten
2.1	OC ₃ H ₇ -i	OC ₃ H ₇ -i	H	1	3	gelbes Öl
2.2	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	H	1	1	Smp. 81-83°C
2.3	OH	OH	H	1	3	Smp. 142-145°C
2.4	OH	OH	H	1	1	Smp. 147-148°C
2.5	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	H	1	2	oranges Öl
2.6	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	5-Cl	1	1	oranges Öl
2.7	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	5-Cl	1	2	hochviskoses Öl
2.8	OH	OH	H	1	2	Smp. 124-127°C
2.9	OC ₃ H ₇ -i	OC ₃ H ₇ -i	5-Cl	1	3	viskoses Öl
2.10	OH	OH	5-Cl	1	3	Smp. 218°C
2.11	OC ₃ H ₇ -i	OC ₃ H ₇ -i	4-COOC ₂ H ₅	1	1	Smp. 73-74°C
2.12	OH	OH	4-COOH	1	1	Smp. 270°C
2.13	OH	OH	4-COOC ₂ H ₅	1	1	gelbes Öl

Tabelle 3:



Nr.	X	Y	r	phys. Daten
3.1	-PO(OC ₂ H ₅) ₂	H	1	Smp. 164-165°C
3.2	-PO(CH ₃)-OC ₄ H ₉ -i	H	1	Smp. 50-52°C
3.3	-PO(C ₂ H ₅) ₂	H	1	Smp. 139°C
3.4	-CH=CH-CH ₂ -PO(OC ₂ H ₅) ₂	H	1	Smp. 103-104°C
3.5	-CH=CH-PO(OC ₄ H ₉ -n) ₂	H	1	viskoses Oel
3.6	-(CH ₂) ₃ -PO(OC ₂ H ₅) ₂	H	1	
3.7	-(CH ₂) ₂ -PO(OC ₂ H ₅) ₂	H	1	
3.8	-CH ₂ -PO(OC ₂ H ₅) ₂	H	1	Smp. 110-117°C
3.9	-NH-CH ₂ -PO(OC ₃ H ₇ -i) ₂	H	1	
3.10	-NH-(CH ₂) ₂ -PO(OC ₃ H ₇ -i) ₂	H	1	
3.11	-NH-(CH ₂) ₃ -PO(OC ₃ H ₇ -i) ₂	H	1	
3.12	-NH-(CH ₂) ₂ -PO(OC ₂ H ₅) ₂	H	1	
3.13	-PO(OC ₂ H ₅) ₂	5-Cl	1	
3.14	-PO(CH ₃)-OC ₂ H ₅	5-Cl	1	
3.15	-PO(CH ₃)-OC ₂ H ₅	H	1	
3.16	-PO(OH) ₂	H	1	
3.17	-PO(OH) ₂	5-Cl	1	
3.18	-PO(OC ₂ H ₅) ₂	4-CF ₃ , 6-NO ₂	2	
3.19	-PO(CH ₃)-OC ₂ H ₅	4-CF ₃ , 6-NH ₂	2	
3.20	-PO(CH ₃)-OC ₂ H ₅	4-CF ₃ , 6-NO ₂	2	
3.21	-PO(OC ₂ H ₅) ₂	4-COOC ₂ H ₅	1	
3.22	-NH-(CH ₂) ₃ -PO(OC ₂ H ₅) ₂	5-Cl	1	
3.23	-NH-(CH ₂) ₃ -PO(OC ₃ H ₇ -i) ₂	5-Cl	1	
3.24	-NH-CH ₂ -PO(OC ₂ H ₅) ₂	H	1	

Tabelle 4:



Nr.	R ²	R ³	X	Y	r	Z	phys. Daten
4.1	CH ₃	OCH ₃	-CH=CH-PO(OC ₄ H ₉ -n) ₂	H	1	CH	Smp. 86-87°C
4.2	CH ₃	CH ₃	-CH=CH-PO(OC ₄ H ₉ -n) ₂	H	1	CH	
4.3	CH ₃	OCH ₃	-CH=CH-PO(OC ₄ H ₉ -n) ₂	H	1	N	
4.4	OCH ₃	OCH ₃	-CH=CH-PO(OC ₂ H ₉ -n) ₂	H	1	N	
4.5	OCH ₃	OCH ₃	-CH=CH-PO(OC ₂ H ₉ -n) ₂	H	1	CH	
4.6	CH ₃	OCH ₃	-CH=CH-CH ₂ -PO(OC ₂ H ₅) ₂	H	1	N	Smp. 153-154°C
4.7	OCH ₃	OCH ₃	-CH=CH-CH ₂ -PO(OC ₂ H ₅) ₂	H	1	N	
4.8	CH ₃	OCH ₃	-CH=CH-CH ₂ -PO(OC ₂ H ₅) ₂	H	1	CH	
4.9	CH ₃	OCH ₃	-CH=CH-CH ₂ -PO(OC ₂ H ₅) ₂	H	1	CH	
4.10	OCH ₃	OCH ₃	-CH=CH-CH ₂ -PO(OC ₂ H ₅) ₂	H	1	CH	
4.11	CH ₃	OCH ₃	-PO(CH ₃)-OC ₄ H ₉ -i	H	1	CH	
4.12	CH ₃	CH ₃	-PO(CH ₃)-OC ₄ H ₉ -i	H	1	CH	
4.13	OCH ₃	OCH ₃	-PO(CH ₃)-OC ₄ H ₉ -i	H	1	CH	
4.14	CH ₃	OCH ₃	-PO(CH ₃)-OC ₄ H ₉ -i	H	1	N	
4.15	OCH ₃	OCH ₃	-PO(CH ₃)-OC ₄ H ₉ -i	H	1	N	
4.16	CH ₃	OCH ₃	-PO(C ₂ H ₅) ₂	H	1	CH	Smp. 97-98°C
4.17	OCH ₃	OCH ₃	-PO(C ₂ H ₅) ₂	H	1	CH	
4.18	CH ₃	CH ₃	-PO(C ₂ H ₅) ₂	H	1	CH	
4.19	CH ₃	OCH ₃	-PO(C ₂ H ₅) ₂	H	1	N	
4.20	OCH ₃	OCH ₃	-PO(C ₂ H ₅) ₂	H	1	N	
4.21	CH ₃	OCH ₃	-(CH ₂) ₂ -PO(OC ₄ H ₉ -n) ₂	H	1	CH	
4.22	CH ₃	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -PO(OC ₄ H ₉ -n) ₂	H	1	CH	
4.23	OCH ₃	OCH ₃	-(CH ₂) ₂ -PO(OC ₄ H ₉ -n) ₂	H	1	CH	
4.24	OCH ₃	OCH ₃	-(CH ₂) ₂ -PO(OC ₄ H ₉ -n) ₂	H	1	N	
4.25	OCH ₃	OCH ₃	-(CH ₂) ₂ -PO(OC ₄ H ₉ -n) ₂	H	1	N	
4.26	CH ₃	OCH ₃	-(CH ₂) ₃ -PO(OC ₂ H ₅) ₂	H	1	CH	
4.27	OCH ₃	OCH ₃	-(CH ₂) ₃ -PO(OC ₂ H ₅) ₂	H	1	CH	
4.28	CH ₃	CH ₃	-(CH ₂) ₃ -PO(OC ₂ H ₅) ₂	H	1	CH	
4.29	CH ₃	OCH ₃	-(CH ₂) ₃ -PO(OC ₂ H ₅) ₂	H	1	N	
4.30	OCH ₃	OCH ₃	-(CH ₂) ₃ -PO(OC ₂ H ₅) ₂	H	1	N	

Tabelle 4: (Fortsetzung)

Nr.	R ²	R ³	X	Y	r	Z	phys. Daten
4.31	OCH ₃	OCH ₃	-PO(OC ₂ H ₅) ₂	H	1	CH	Smp. 172°C (Zers.)
4.32	OCH ₃	OCH ₃	-PO(OC ₂ H ₅) ₂	H	1	CH	Smp. 172°C (Zers.)
4.33	CH ₃	OCH ₃	-PO(OC ₂ H ₅) ₂	H	1	CH	
4.34	CH ₃	CH ₃	-PO(OC ₂ H ₅) ₂	H	1	CH	
4.35	CH ₃	OCH ₃	-PO(OC ₂ H ₅) ₂	H	1	N	
4.36	OCH ₃	OCH ₃	-PO(OC ₂ H ₅) ₂	H	1	N	
4.37	OCH ₃	OCH ₃	-PO(CH ₃) ₂	H	1	CH	
4.38	CH ₃	OCH ₃	-PO(CH ₃) ₂	H	1	CH	
4.39	OCH ₃	OCH ₃	-PO(CH ₃) ₂	H	1	CH	
4.40	CH ₃	OCH ₃	-PO(CH ₃) ₂	H	1	N	
4.41	OCH ₃	OCH ₃	-PO(CH ₃) ₂	H	1	N	
4.42	CH ₃	OCH ₃	-CH ₂ -PO(OC ₂ H ₅) ₂	H	1	N	Smp. 120-125°C (Zers.)
4.43	CH ₃	OCHF ₂	-NHCH ₂ -PO(OC ₃ H ₇ -i) ₂	H	1	CH	Smp. 109-111°C (Zers.)
4.44	CH ₃	OCH ₃	-NHCH ₂ -PO(OC ₃ H ₇ -i) ₂	H	1	CH	Smp. 130-135°C (Zers.)
4.45	CH ₃	OCH ₃	-CH ₂ -S-PS(OC ₂ H ₅) ₂	H	1	N	Smp. 125-127°C
4.46	CH ₃	OCH ₃	-CH ₂ -S-PS(OC ₂ H ₅) ₂	H	1	CH	Smp. 145-147°C

FormulierungsbeispieleBeispiel 11: Formulierungsbeispiele für Wirkstoffe der Formel I(% = Gewichtsprozent)

	a)	b)	c)
a) <u>Spritzpulver</u>			
Wirkstoff	20%	60%	0,5%
Na-Ligninsulfonat	5%	5%	5%
Na-Laurylsulfat	3%	-	-
Na-Diisobutyl-naphthalinsulfonat	-	6%	6%
Octylphenolpolyäthylenglykoläther (7-8 Mol AeO)	-	2%	2%
Hochdisperse Kieselsäure	5%	27%	27%
Kaolin	67%		
Natriumchlorid	-	-	59,5%

Der Wirkstoff wird mit den Zusatzstoffen gut vermischt und in einer geeigneten Mühle gut vermahlen. Man erhält Spritzpulver, die sich mit Wasser zu Suspensionen jeder gewünschten Konzentration verdünnen lassen.

	a)	b)
b) <u>Emulsion-Konzentrat</u>		
Wirkstoff	10%	1%
Octylphenolpolyäthylenglykoläther (4-5 Mol AeO)	3%	3%
Ca-Dodecylbenzolsulfonat	3%	3%
Ricinusölpolyglykoläther (36 Mol AeO)	4%	4%
Cyclohexanon	30%	10%
Xylolgemisch	50%	79%

Aus diesem Konzentrat können durch Verdünnen mit Wasser Emulsionen jeder gewünschten Konzentration hergestellt werden.

c) <u>Stäubemittel</u>	a)	b)
Wirkstoff	0,1%	1%
Talkum	99,9%	-
Kaolin	-	99%

Man erhält anwendungsfertige Stäubemittel, indem der Wirkstoff mit dem Träger vermischt und auf einer geeigneten Mühle vermahlen wird.

d) <u>Extruder Granulat</u>	a)	b)
Wirkstoff	10%	1%
Na-Ligninsulfonat	2%	2%
Carboxymethylcellulose	1%	1%
Kaolin	87%	96%

Der Wirkstoff wird mit den Zusatzstoffen vermischt, vermahlen und mit Wasser angefeuchtet. Dieses Gemisch wird extrudiert und anschliessend im Luftstrom getrocknet.

e) <u>Umhüllungs-Granulat</u>	
Wirkstoff	3%
Polyäthylenglykol (MG 200)	3%
Kaolin	94%

Der fein gemahlene Wirkstoff wird in einem Mischer auf das mit Polyäthylenglykol angefeuchtete Kaolin gleichmässig aufgetragen. Auf diese Weise erhält man staubfreie Umhüllungs-Granulate.

f) <u>Suspensions-Konzentrat</u>	a)	b)
Wirkstoff	40%	5%
Aethylenglykol	10%	10%
Nonylphenolpolyäthylenglykoläther (15 Mol AeO)	6%	1%
Na-Ligninsulfonat	10%	5%
Carboxymethylcellulose	1%	1%

37%ige wässrige Formaldehyd-Lösung	0,2%	0,2%
Silikonöl in Form einer 75%igen wässrigen Emulsion	0,8%	0,8%
Wasser	32%	77%

Der fein gemahlene Wirkstoff wird mit den Zusatzstoffen innig vermischt. Man erhält so ein Suspensions-Konzentrat, aus welchem durch Verdünnen mit Wasser Suspensionen jeder gewünschten Konzentration hergestellt werden können.

g) Salzlösung

Wirkstoff	5%
Isopropylamin	1%
Octylphenolpolyäthylenglykoläther (78 Mol AeO)	3%
Wasser	91%

Beispiel 12: Herbizidwirkung vor dem Auflaufen der Pflanzen

Kunststofftöpfe werden mit expandiertem Vermiculit (Dichte: $0,135 \text{ g/cm}^3$, Wasserabsorptionsvermögen: $0,565 \text{ l/l}$) gefüllt. Nach dem Sättigen des nicht adsorptiven Vermiculits mit einer wässrigen Wirkstoffemulsion in deionisiertem Wasser, die die Wirkstoffe in einer Konzentration von $70,8 \text{ ppm}$ enthält, werden Samen der folgenden Pflanzen auf die Oberfläche gesät: *Nasturtium officinalis*, *Agrostis tenuis*, *Stellaria media* und *Digitaria sanguinalis*. Die Versuchsgefäße werden anschließend in einer Klimakammer bei 20°C , einer Beleuchtung von ca. 20 kLux und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 70% gehalten. Während der Keimphase von 4 bis 5 Tagen werden die Töpfe zur Erhöhung der örtlichen Luftfeuchtigkeit mit lichtdurchlässigem Material abgedeckt und mit deionisiertem Wasser gegossen. Nach dem 5. Tag wird dem Giesswasser $0,5\%$ eines handelsüblichen Flüssigdüngers ([®]Greenzit) zugesetzt. 12 Tage nach der Aussaat wird der Versuch ausgewertet und die Wirkung auf die Versuchspflanzen nach dem folgenden Masstab bewertet:

- 1: Pflanze nicht gekeimt oder total abgestorben
 2-3: sehr starke Wirkung
 4-6: mittlere Wirkung
 7-8: schwache Wirkung
 9: keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle).

pre-emergente Wirkung:

Konzentration der Wirkstoffemulsion: 70,8 ppm

Testpflanze	Nasturtium	Stellaria	Agrostis	Digitaria
Wirkstoff Nr.				
4.6	3	6	3	8
4.31	2	1	1	3
4.45	2	2	2	2
4.46	2	2	1	2

Beispiel 13: Herbizidwirkung nach dem Auflaufen der Pflanzen

(Kontaktwirkung)

Eine Anzahl Unkräuter und Kulturpflanzen, sowohl monokotyle wie dikotyle, wurden nach dem Auflaufen, im 4- bis 6-Blattstadium mit einer wässrigen Wirkstoffdispersion von 4 kg AS/ha gespritzt und dann bei 24° bis 26°C und 45-60% relativer Luftfeuchtigkeit gehalten. 15 Tage nach der Behandlung wird der Versuch ausgewertet und nach dem gleichen Massstab wie im pre-emergenten Versuch bewertet.

post-emergente Wirkung

Aufwandmenge: 4 kg Wirksubstanz/Hektar

Verb. Nr.	Avena	Setaria	Lolium	Solanum	Sinapis	Stellaria	Phaseolus
4.31	9	6	5	7	2	3	5

Beispiel 14: Wuchshemmung bei tropischen Bodendecker-Leguminosen (cover crops).

Die Versuchspflanzen (*centrosema plumieri* und *centrosema pubescens*) werden bis zum ausgewachsenen Stadium herangezogen und bis auf eine Höhe von 60 cm zurückgeschnitten. Nach 7 Tagen wird der Wirkstoff als wässrige Emulsion gespritzt. Die Versuchspflanzen werden bei 70% relativer Luftfeuchtigkeit und 6000 lux Kunstlicht, pro Tag 14 Stunden, bei Temperaturen von 27° bei Tag und 21°C bei Nacht gehalten. 4 Wochen nach der Applikation wird der Versuch ausgewertet. Es werden dabei der Neuzuwachs im Vergleich zur Kontrolle abgeschätzt und gewogen und die Phytotoxizität bewertet. In diesem Versuch zeigen die mit den Wirkstoffen der Formel I behandelten Pflanzen eine deutliche Reduktion des Neuzuwachses (weniger als 20% des Neuzuwachses bei unbehandelten Kontrollpflanzen) ohne dass dabei die Versuchspflanzen geschädigt wurden.

Beispiel 15: Wuchsregulierung an Sojabohnen

In Kunststoffbehältern mit einem Erde-Torf-Sandgemisch im Verhältnis 6:3:1 werden Sojabohnen der Sorte "Hark" angesät und in eine Klimakammer gegeben. Durch optimale Temperaturwahl, Beleuchtung, Düngergabe und Bewässerung entwickeln sich die Pflanzen nach ca. 5 Wochen bis zum 5-6 Trifolia-Blattstadium. Zu diesem Zeitpunkt werden die

Pflanzen mit der wässrigen Brühe eines Wirkstoff der Formel I bis zur guten Benetzung besprüht. Die Wirkstoffkonzentration beträgt bis zu 100 g AS/ha. Die Auswertung erfolgt ca. 5 Wochen nach der Applikation des Wirkstoffs. Im Vergleich zu unbehandelten Kontrollpflanzen bewirken die erfindungsgemässen Wirkstoffe der Formel I eine merkliche Erhöhung der Anzahl und des Gewichts der Schoten am Haupttrieb.

Beispiel 16: Wuchshemmung bei Getreide

In Kunststofftöpfen mit sterilisierter Erde werden die Getreidearten *Hordeum vulgare* (Sommergerste) und *Secale* (Sommerroggen) im Gewächshaus angesät und nach Bedarf bewässert. Die Sprösslinge werden ca. 21 Tage nach der Aussaat mit der wässrigen Spritzbrühe eines Wirkstoffes der Formel I besprüht. Die Wirkstoffmenge beträgt bis zu 100 g Aktivsubstanz pro Hektar. 21 Tage nach Applikation wird das Wachstum des Getreides beurteilt. Die behandelten Pflanzen weisen im Vergleich zur unbehandelten Kontrolle eine Verringerung des Neuzuwachses (60-90% der Kontrolle), sowie teilweise eine Zunahme der Stengeldurchmesser auf.

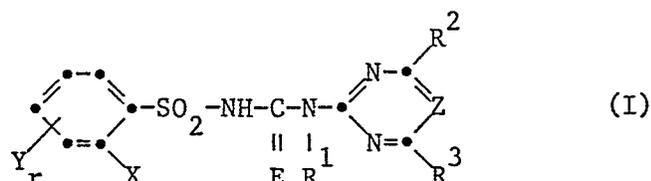
Beispiel 17: Wuchshemmung bei Gräsern

In Kunststoffschalen mit Erde-Torf-Sand-Gemisch (6:3:1) werden die Gräser *Lolium perenne*, *Poa pratensis*, *Festuca ovina*, *Dactylis glomerata* und *Cynodon dactylon* im Gewächshaus angesät und nach Bedarf bewässert. Die aufgelaufenen Gräser werden wöchentlich bis auf 4 cm Höhe zurückgeschnitten und ca. 50 Tage nach der Aussaat und einen Tag nach dem letzten Schnitt mit der wässrigen Spritzbrühe eines Wirkstoffes der Formel I besprüht. Die Wirkstoffmenge beträgt umgerechnet bis zu 100 g Aktivsubstanz pro Hektar. 21 Tage nach Applikation wird das Wachstum der Gräser beurteilt.

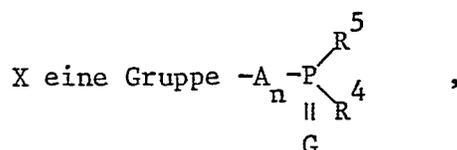
Die Verbindungen der Formel I bewirken eine Reduzierung des Neuzuwachses von um 10-30% im Vergleich zur unbehandelten Kontrolle.

Patentansprüche für die Vertragsstaaten: BE, DE, FR, GB, IT, NL, SE, CH, LI

1. Phosphorhaltige N-Phenylsulfonyl-N'-triazinyl- und -pyrimidinyl-harnstoffe der Formel I



worin



Y Wasserstoff, Halogen, C_1-C_5 -Alkyl, Trifluormethyl, C_2-C_5 -Alkenyl, C_2-C_5 -Alkynyl, Nitro, $-COOR^6$ oder $-QR^6$,

Z Stickstoff oder die Methingruppe,

E Sauerstoff oder Schwefel,

R^1 Wasserstoff oder C_1-C_5 -Alkyl und

R^2 und R^3 unabhängig voneinander C_1-C_3 -Alkyl, C_1-C_3 -Alkoxy, C_1-C_3 -Haloalkyl, C_1-C_3 -Halogenalkoxy, Cyclopropyl, Amino, Methylamino oder Dimethylamino bedeuten, wobei

A für Sauerstoff, Schwefel, C_1-C_5 -Alkylen, C_2-C_5 -Alkenylen, C_1-C_5 -Halogenalkylen, $-NR^7-(CH_2)_m-$; $-CH_2-NH-(CH_2)_m-$; $-(CH_2)_m-NR^7-$, $-O-(CH_2)_p-$, $-S-(CH_2)_p-$, $-(CH_2)_p-O-$ oder $-(CH_2)_p-S-$,

n für Null oder eins,

G für Sauerstoff oder Schwefel,

R^4 für C_1-C_5 -Alkoxy, C_1-C_5 -Halogenalkoxy, C_1-C_5 -Alkylthio, C_1-C_5 -Alkyl, C_1-C_5 -Halogenalkyl, Phenyl oder Hydroxyl,

R^5 für Wasserstoff, C_1-C_5 -Alkoxy, C_1-C_5 -Halogenalkoxy, C_1-C_5 -Alkylthio, C_1-C_5 -Alkyl oder Hydroxyl,

R^6 für C_1-C_5 -Alkyl, C_1-C_5 -Halogenalkyl oder C_2-C_6 -Alkoxyalkyl,

Q für Sauerstoff, Schwefel, $-SO-$ oder $-SO_2-$,

R^7 für Wasserstoff, C_1-C_5 -Alkyl, Phenyl, Benzyl oder durch C_1-C_5 -Alkyl, Halogen oder Nitro substituiertes Phenyl,
m für eine Zahl von Null bis drei
p für eine Zahl von Null bis zwei und
r für eins oder zwei stehen,
sowie die Salze dieser Verbindungen.

2. Verbindungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Brücke A_n eine direkte Bindung, C_2-C_3 -Alkylen oder C_2-C_3 -Alkenylen bedeutet.

3. Verbindungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass E Sauerstoff bedeutet.

4. Verbindungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R^1 Wasserstoff bedeutet.

5. Verbindungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Reste R^2 und R^3 für Methyl oder Methoxy stehen.

6. Verbindungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass G Sauerstoff bedeutet.

7. Verbindungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Y Wasserstoff bedeutet.

8. Verbindungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Brücke A_n eine direkte Bindung, C_2-C_3 -Alkylen oder C_2-C_3 -Alkenylen, G Sauerstoff und R^4 und R^5 unabhängig voneinander C_1-C_5 -Alkyl oder C_1-C_5 -Alkoxy bedeuten.

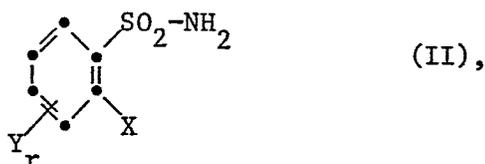
9. Verbindungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass E Sauerstoff, Y und R^1 Wasserstoff und R^2 und R^3 Methyl oder Methoxy bedeuten.

10. Verbindungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass E und G Sauerstoff, Y und R¹ Wasserstoff, R² und R³ Methyl oder Methoxy, die Brücke A_n eine direkte Bindung, C₂-C₃-Alkylen oder C₂-C₃-Alkenylen und R⁴ und R⁵ C₁-C₅-Alkyl oder C₁-C₅-Alkoxy bedeuten.

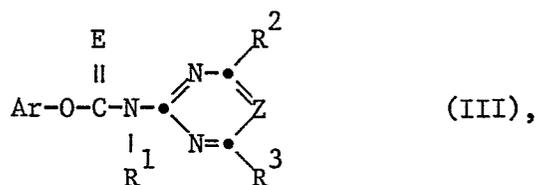
11. N-[2-(Diäthoxyphosphonyl)-phenylsulfonyl]-N'-(4,6-dimethoxy-pyrimidin-2-yl)-harnstoff gemäss Anspruch 1.

12. N-[2-(Di-n-butyloxyphosphonylvinyl)-phenylsulfonyl]-N'-(4-methoxy-6-methyl-pyrimidin-2-yl)-harnstoff gemäss Anspruch 1.

13. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I, Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Phenylsulfonamid der Formel II

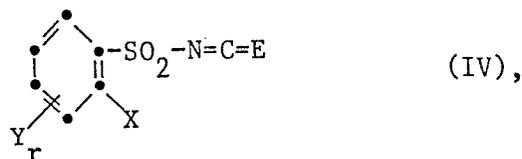


worin X, Y und r die unter Formel I gegebene Bedeutung haben, in Gegenwart einer Base mit einem N-Pyrimidinyl- oder -Triazinylcarbamat der Formel III



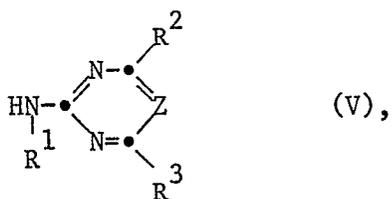
worin E, R¹, R², R³ und Z die unter Formel I gegebene Bedeutung haben und Ar für Phenyl oder durch C₁-C₅-Alkyl, Halogen, C₁-C₅-Alkoxy oder Nitro substituiertes Phenyl steht, umgesetzt und gegebenenfalls in ihre Salze überführt.

14. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I, Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Phenylsulfonylisocyanat oder -isothiocyanat der Formel IV



worin

E, X, Y und r die unter Formel I gegebene Bedeutung haben, gegebenenfalls in Gegenwart einer Base, mit einem Amin der Formel V



worin Z, R¹, R² und R³ die unter Formel I gegebene Bedeutung haben, umgesetzt und gegebenenfalls in ihre Salze überführt.

15. Verfahren zur Herstellung von Additonssalzen der Formel I gemäss einem der Ansprüche 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Sulfonylharnstoff der Formel I mit einem Amin, einem Alkalimetall- oder Erdalkalimetallhydroxid oder einer quaternären Ammoniumbase umsetzt.

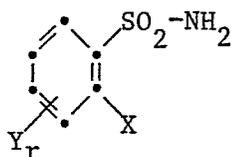
16. Ein herbizides und den Pflanzenwuchs regulierendes Mittel, dadurch gekennzeichnet, dass es neben Träger- und/oder anderen Zuschlagstoffen als Wirkstoff mindestens einen N-Phenylsulfonyl-N'-triazinyl- oder -pyrimidinyl-harnstoff der Formel I, Anspruch 1, enthält.

17. Die Verwendung der N-Phenylsulfonyl-N'-triazinyl- oder -pyrimidinyl-harnstoffe der Formel I, Anspruch 1, oder sie enthaltender Mittel zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwachstums.

18. Die Verwendung der N-Phenylsulfonyl-N'-triazinyl- oder -pyrimidinyl-harnstoffe der Formel I, Anspruch 1, oder sie enthaltender Mittel zur Regulierung des Pflanzenwachstums.

19. Die Verwendung der N-Phenylsulfonyl-N'-triazinyl- oder -pyrimidinyl-harnstoffe der Formel I, Anspruch 1, oder sie enthaltender Mittel zur Wuchsregulierung von Kulturpflanzen zum Zwecke einer Ertragssteigerung.

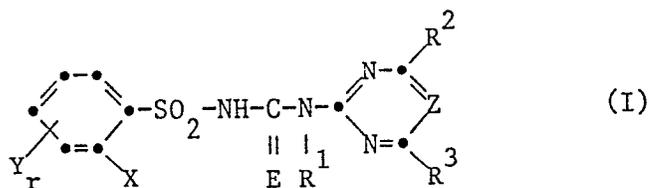
20. Phenylsulfonamide der Formel II



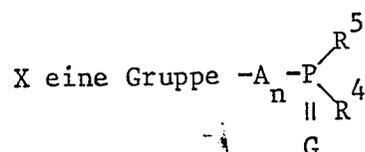
worin X, Y und r die unter Formel I im Anspruch 1 gegebene Bedeutung haben.

Patentansprüche für den Vertragsstaat AT

1. Ein herbizides und den Pflanzenwuchs regulierendes Mittel, dadurch gekennzeichnet, dass es neben Träger- und/oder anderen Zuschlagstoffen als Wirkstoff mindestens einen phosphorhaltigen N-Phenylsulfonyl-N'-triazinyl- und -pyrimidinyl-harnstoff der Formel I



enthält, worin



Y Wasserstoff, Halogen, C_1-C_5 -Alkyl, Trifluormethyl, C_2-C_5 -Alkenyl, C_2-C_5 -Alkinyl, Nitro, $-COOR^6$ oder $-Q-R^6$,

Z Stickstoff oder die Methingruppe,

E Sauerstoff oder Schwefel,

R^1 Wasserstoff oder C_1-C_5 -Alkyl und

R^2 und R^3 unabhängig voneinander C_1-C_3 -Alkyl, C_1-C_3 -Alkoxy, C_1-C_3 -Haloalkyl, C_1-C_3 -Halogenalkoxy, Cyclopropyl, Amino, Methylamino oder Dimethylamino bedeuten, wobei

A für Sauerstoff, Schwefel, C_1-C_5 -Alkylen, C_2-C_5 -Alkenylen, C_1-C_5 -Halogenalkylen, $-NR^7-(CH_2)_m-$; $-CH_2-NH-(CH_2)_m-$; $-(CH_2)_m-NR^7-$, $-O-(CH_2)_p-$, $-S-(CH_2)_p-$, $-(CH_2)_p-O-$ oder $-(CH_2)_p-S-$,

n für Null oder eins,

G für Sauerstoff oder Schwefel,

R^4 für C_1-C_5 -Alkoxy, C_1-C_5 -Halogenalkoxy, C_1-C_5 -Alkylthio, C_1-C_5 -Alkyl, C_1-C_5 -Halogenalkyl, Phenyl oder Hydroxyl,

R^5 für Wasserstoff, C_1-C_5 -Alkoxy, C_1-C_5 -Halogenalkoxy, C_1-C_5 -Alkylthio, C_1-C_5 -Alkyl oder Hydroxyl,

R^6 für C_1-C_5 -Alkyl, C_1-C_5 -Halogenalkyl oder C_2-C_6 -Alkoxyalkyl,

Q für Sauerstoff, Schwefel, $-SO-$ oder $-SO_2-$,

R^7 für Wasserstoff, C_1-C_5 -Alkyl, Phenyl, Benzyl oder durch C_1-C_5 -Alkyl, Halogen oder Nitro substituiertes Phenyl,
m für eine Zahl von Null bis drei
p für eine Zahl von Null bis zwei und
r für eins oder zwei stehen,
oder die Salze dieser Verbindungen.

2. Mittel gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Brücke A_n eine direkte Bindung, C_2-C_3 -Alkylen oder C_2-C_3 -Alkenylen bedeutet.

3. Mittel gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass E Sauerstoff bedeutet.

4. Mittel gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R^1 Wasserstoff bedeutet.

5. Mittel gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Reste R^2 und R^3 für Methyl oder Methoxy stehen.

6. Mittel gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass G Sauerstoff bedeutet.

7. Mittel gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Y Wasserstoff bedeutet.

8. Mittel gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Brücke A_n eine direkte Bindung, C_2-C_3 -Alkylen oder C_2-C_3 -Alkenylen, G Sauerstoff und R^4 und R^5 unabhängig voneinander C_1-C_5 -Alkyl oder C_1-C_5 -Alkoxy bedeuten.

9. Mittel gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass E Sauerstoff, Y und R^1 Wasserstoff und R^2 und R^3 Methyl oder Methoxy bedeuten.

10. Mittel gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass E und G Sauerstoff, Y und R¹ Wasserstoff, R² und R³ Methyl oder Methoxy, die Brücke A_n eine direkte Bindung, C₂-C₃-Alkylen oder C₂-C₃-Alkenylen und R⁴ und R⁵ C₁-C₅-Alkyl oder C₁-C₅-Alkoxy bedeuten.

11. Mittel gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es als Wirkstoff N-[2-(Diäthoxyphosphonyl)-phenylsulfonyl]-N'-(4,6-dimethoxy-pyrimidin-2-yl)-harnstoff oder

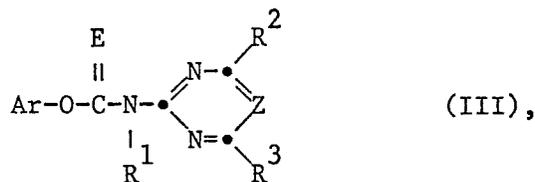
N-[2-(Di-n-butyloxyphosphonylvinyl)-phenylsulfonyl]-N'-(4-methoxy-6-methyl-pyrimidin-2-yl)-harnstoff enthält.

12. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I, Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man entweder

a) ein Phenylsulfonamid der Formel II

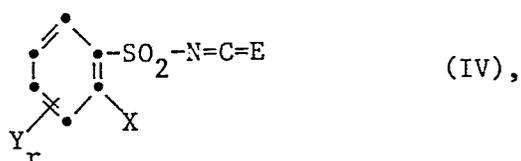


worin X, Y und r die unter Formel I gegebene Bedeutung haben, in Gegenwart einer Base mit einem N-Pyrimidinyl- oder -Triazinylcarbamat der Formel III



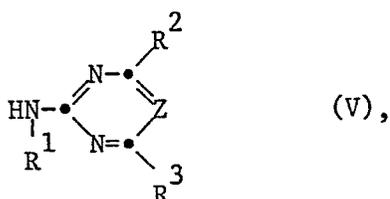
worin E, R¹, R², R³ und Z die unter Formel I gegebene Bedeutung haben und Ar für Phenyl oder durch C₁-C₅-Alkyl, Halogen, C₁-C₅-Alkoxy oder Nitro substituiertes Phenyl steht, umgesetzt oder

b) ein Phenylsulfonylisocyanat oder -isothiocyanat der Formel IV



worin

E, X, Y und r die unter Formel I gegebene Bedeutung haben, gegebenenfalls in Gegenwart einer Base, mit einem Amin der Formel V



worin Z, R¹, R² und R³ die unter Formel I gegebene Bedeutung haben, umgesetzt und gegebenenfalls in ihre Salze überführt, indem man einen Sulfonylharnstoff der Formel I mit einem Amin, einem Alkalimetall- oder Erdalkalimetallhydroxid oder einer quaternären Ammoniumbase umsetzt.

13. Die Verwendung der N-Phenylsulfonyl-N'-triazinyl- oder -pyrimidinyl-harnstoffe der Formel I, nach Anspruch 1, oder sie enthaltender Mittel zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwachstums.

14. Die Verwendung der N-Phenylsulfonyl-N'-triazinyl- oder -pyrimidinyl-harnstoffe der Formel I, nach Anspruch 1, oder sie enthaltender Mittel zur Regulierung des Pflanzenwachstums.

15. Die Verwendung der N-Phenylsulfonyl-N'-triazinyl- oder -pyrimidinyl-harnstoffe der Formel I, nach Anspruch 1, oder sie enthaltender Mittel zur Wuchsregulierung von Kulturpflanzen zum Zwecke einer Ertragssteigerung.